

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183592

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C09D201/04
B32B 27/30
C09D 4/02
C09D 5/00
C09D201/06
C09D201/08
G02B 1/11
G02F 1/1335
// H01J 29/88

(21)Application number : 2002-250977

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.2002

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIO
NIIIMI TAKAHIRO

(30)Priority

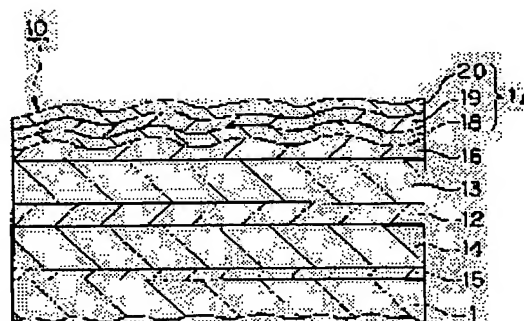
Priority number : 2001267209
2001291069Priority date : 04.09.2001
25.09.2001Priority country : JP
JP

(54) COATING COMPOSITION, COATING THEREOF, REFLECTION PREVENTING COATING
AND FILM, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition which forms a fluorine-containing coating having a low refractive index and a high hardness to obtain a coating, to obtain a reflection preventing coating that uses the coating, to obtain a reflection preventing film applied with the reflection preventing coating, and to provide an image display device.

SOLUTION: The coating composition comprises (A) a binder system containing a fluorine-containing component (a) which has either or both of a functional group that is curable with an ionizing radiation and a polar group that is thermally curable and having both of the ionizing radiation curable functional group and the thermally curable polar group, and (B) inorganic ultrafine particles in the order of submicrons which can be dispersed as colloid into a liquid medium for preparing a coating solution. The coating is suitable for a light transmissive layer which constitutes a monolayer or multilayer reflection preventing coating 17, particularly for the low refractive index layer 20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.08.2005

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] It consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has at least both the functional group hardened by ionizing radiation, and both [one side or] which heat-harden in the (A) molecule. The binder system containing both the functional group hardened by ionizing radiation as a whole, and the polar group which heat-hardens, And the coating constituent characterized by it being possible to make it distribute with the gestalt of colloid, and containing the inorganic ultrafine particle of submicron order in the liquefied medium for preparing in (B) coating liquid.
- [Claim 2] (A) It consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has in a molecule both the functional group hardened by ionizing radiation, and both [one side or] which heat-harden. The binder system containing both the functional group hardened by ionizing radiation as a whole, and the polar group which heat-hardens [whether it dissolves or distributes and becomes a solvent and] Or the coating constituent characterized by the inorganic ultrafine particle of (B) submicron order distributing at colloid in the liquefied medium which consists of this liquefied binder system (A).
- [Claim 3] The coating constituent according to claim 1 or 2 with which said binder system contains the fluorine component (a') having the functional group hardened by ionizing radiation, and the polar group which heat-hardens as an indispensable binder component.
- [Claim 4] The coating constituent according to claim 1 or 2 with which said binder system contains the fluorine component (a) with the functional group hardened by ionizing radiation, and the binder component which has in a molecule the polar group which heat-hardens at least as an indispensable binder component.
- [Claim 5] The coating constituent according to claim 1 or 2 with which said binder system contains the fluorine component (a) with the polar group which heat-hardens, and the binder component which has in a molecule the functional group hardened by ionizing radiation at least as an indispensable binder component.
- [Claim 6] The coating constituent according to claim 1 or 2 with which said binder system contains said fluorine component (a) and the fluorine non-component which has both the functional group hardened by ionizing radiation, and the polar group which heat-hardens in a molecule as an indispensable binder component.
- [Claim 7] The coating constituent according to claim 1 or 2 with which said binder system contains said fluorine component (a) and the polyfunctional (meta) acrylate which has two or more ethylene nature unsaturated bonds in a molecule as an indispensable binder component.
- [Claim 8] Binder components other than said fluorine component (a) are coating constituents according to claim 1 to 7 by which a part of hydrogen [at least] combined with the carbon of the intramolecular of this binder component is permuted by the fluorine atom.
- [Claim 9] The polar group to which said binder component heat-hardens is a coating constituent according to claim 1 to 8 which is a hydrogen bond formation radical.
- [Claim 10] The coating constituent according to claim 9 chosen from the group which said hydrogen bond formation radical becomes from a hydroxyl group, a carboxyl group, the amino group, and an epoxy group.
- [Claim 11] The coating constituent according to claim 10 said whose hydrogen bond formation radical is a hydroxyl group.
- [Claim 12] The coating constituent according to claim 1 to 11 by which more than 5 mol % of the hydrogen combined with the carbon of all binder components is permuted by the fluorine atom.
- [Claim 13] The coating constituent according to claim 1 to 12 whose refractive index each of all fluorine components contained in said binder system is 1.45 or less.
- [Claim 14] The coating constituent according to claim 1 to 13 the range of whose diameter of a primary particle of said inorganic ultrafine particle (B) is 1nm - 500nm.
- [Claim 15] The coating constituent according to claim 1 to 14 whose refractive index of said inorganic ultrafine particle (B) is 1.60 or less.
- [Claim 16] Said inorganic ultrafine particle (B) is a coating constituent according to claim 1 to 15 which is the particle of at least 1 chosen from a silica, an alumina, magnesium fluoride, and a calcium fluoride.
- [Claim 17] Said inorganic ultrafine particle (B) is a coating constituent according to claim 1 to 16 which is an inorganic ultrafine particle with the front face by which hydrophobing processing was carried out.
- [Claim 18] The coating constituent according to claim 1 to 17 whose content of said inorganic ultrafine particle (B) is 0.1 - 70% of the weight of the range to total solids.
- [Claim 19] A part of aforementioned inorganic ultrafine particle [at least] (B) is the coating constituent according to claim 1 to 18 which is what has a polymerization nature functional group on the front face.
- [Claim 20] The aforementioned inorganic ultrafine particle (B) is a coating constituent according to claim 19 which is what has the functional group hardened by ionizing radiation as a polymerization nature functional group on the front face, and/or the polar group which heat-hardens.
- [Claim 21] The coating constituent according to claim 19 or 20 with which the amount of [which has per particle partial 100 weight section of the inorganic ultrafine particle (B) concerned and a polymerization nature functional group] induction exists in the front face of said inorganic ultrafine particle (B) at a rate more than 1 weight section.

[Claim 22] The coating constituent according to claim 19 to 21 whose number average molecular weight for the induction which has said polymerization nature functional group is 300-20000.

[Claim 23] The coating constituent according to claim 19 to 22 whose content of said inorganic ultrafine particle (B) is 0.1 - 99.5% of the weight of the range to total solids.

[Claim 24] The coating constituent according to claim 1 to 23 used in order to form an optical thin film.

[Claim 25] The coating constituent according to claim 24 used in order to form the low refractive-index layer of the antireflection film.

[Claim 26] The paint film obtained by making the front face of a coating-ed object apply and harden a coating constituent according to claim 1 to 25.

[Claim 27] The paint film characterized by coming to distribute the inorganic ultrafine particle of submicron order in the fluorine content binder hardened by the crosslinking bond.

[Claim 28] The paint film according to claim 26 or 27 which has the polar group to which the fluorine content binder in said paint film heat-hardens.

[Claim 29] Said paint film is a paint film according to claim 26 to 28 which is constructing the bridge according to ionizing-radiation hardening and heat curing.

[Claim 30] The paint film according to claim 26 to 29 in which said inorganic ultrafine particle and said fluorine content binder are carrying out covalent bond.

[Claim 31] The paint film according to claim 26 to 30 whose refractive index of said paint film is 1.45 or less.

[Claim 32] The paint film according to claim 26 to 31 whose refractive index is 1.45 or less and whose difference with the Hayes value of only said base material the Hayes value specified to JIS-K 7361-1 is not different from the Hayes value of only said base material, or is less than 0.1% when thickness is 0.05-0.3 micrometers.

[Claim 33] The paint film according to claim 26 to 32 whose refractive index is 1.45 or less and whose load value change of Hayes is accepted to be by grinding a film front face 20 times using #0000 No. of steel wool is 1kg or more when thickness is 0.05-0.3 micrometers.

[Claim 34] The paint film according to claim 26 to 32 whose refractive index is 1.45 or less and whose change of Hayes before and after grinding a film front face against 200g load 20 times using #0000 No. of steel wool is 5% or less when thickness is 0.05-0.3 micrometers.

[Claim 35] The antireflection film which comes further to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually [when it has light transmission nature and carries out a laminating more than a bilayer] above, and is characterized by at least one of said light transmission layers being said paint film according to claim 26 to 34.

[Claim 36] The antireflection film which comes further to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually [when it has light transmission nature and carries out a laminating more than a bilayer] above, and is characterized by the outermost layer being said paint film according to claim 26 to 34 at least of said light transmission layers.

[Claim 37] The acid-resisting film which comes further to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually [when / of the base material film which has light transmission nature / it has light transmission nature through direct or other at least one layer in a whole surface side at least and carries out a laminating more than a bilayer] above, and is characterized by at least one of said light transmission layers being said paint film according to claim 26 to 34.

[Claim 38] The acid-resisting film which comes further to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually [when / of the base material film which has light transmission nature / it has light transmission nature through direct or other at least one layer in a whole surface side at least and carries out a laminating more than a bilayer] above, and is characterized by the outermost layer being said paint film according to claim 26 to 34 at least of said light transmission layers.

[Claim 39] The acid-resisting film according to claim 36 whose layer besides the above is a rebound ace court layer.

[Claim 40] The image display device which covered the screen with said antireflection film according to claim 35 to 36.

[Claim 41] The image display device which covered the screen with said acid-resisting film according to claim 37 to 39.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] It is related with the paint film suitably used as a low refractive-index layer of an antireflection film also especially in the optical thin film which the coating constituent which the refractive index of this invention is low and can form a fluorine-containing paint film with a high degree of hardness and high adhesion, and a refractive index is low, a degree of hardness is high, adhesion is high, and transparency is high, and it excels also in mass-production nature, and is asked for a low refractive index.

[0002] Moreover, this invention relates also to the acid-resisting film and image display device which applied the antireflection film which has the layer of the optical thin film formed using the above-mentioned coating constituent, and such an antireflection film.

[0003]

[Description of the Prior Art] In order that the screen of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD) and a cathode-ray tube display (CRT), may raise the visibility, it is called for that there is little reflection of the beam of light irradiated from the external light sources, such as a fluorescent light.

[0004] It is possible by covering the front face of a transparent body with a transparency coat with a small refractive index for the phenomenon in which a reflection factor becomes small to be known from the former, to prepare the antireflection film using such a phenomenon in the screen of an image display device, and to raise visibility. An antireflection film has on the screen the multilayer configuration which prepared 1 thru/or the low refractive-index layer for preparing two or more layers and making the refractive index of the outermost surface small on an inside - quantity refractive-index layer for the inside - quantity refractive-index layer, in order to make still better monolayer configuration which prepared the low refractive-index layer with a small refractive index on the screen, or the acid-resisting effectiveness.

[0005] Since lamination is simple compared with a multilayer mold, the antireflection film of a monolayer mold is excellent in productivity or cost performance. On the other hand, the antireflection film of a multilayer mold can raise acid resistibility ability combining lamination, and tends to attain high performance-ization compared with a monolayer mold.

[0006] Generally the approach of forming the low refractive-index layer contained in such an antireflection film is divided roughly into a gaseous-phase method and the applying method, there are physical methods, such as a vacuum deposition method and the sputtering method, and the chemical approaches, such as a CVD method, in a gaseous-phase method, and there are the roll coat method, the gravure coat method, the slide coat method, a spray method, dip coating, screen printing, etc. in the applying method.

[0007] When based on a gaseous-phase method, it is possible to form a highly efficient and quality transparency thin film, but the heating apparatus with control special required or the ion generating accelerator of a precise ambient atmosphere in a high vacuum system is required, therefore since a manufacturing installation is complicated and is enlarged, there is a problem that a manufacturing cost becomes high inevitably. Moreover, when based on a gaseous-phase method, it is difficult to form a transparency thin film in front faces, such as a film with a configuration complicated in large-area-izing a transparency thin film, at uniform thickness.

[0008] on the other hand, when based on a spray method among the applying methods, the use effectiveness of coating liquid is bad and control of membrane formation conditions is difficult -- etc. -- there is a problem. Although the use effectiveness of a membrane formation raw material is good and there is profitableness in mass production method or a facility cost side when based on the roll coat method, the gravure coat method, the slide coat method, dip coating, screen printing, etc., generally the transparency thin film obtained by the applying method has the trouble that a function and quality are inferior as compared with what is obtained by the gaseous-phase method.

[0009] After applying to the front face of a base material the coating liquid containing the monomer (fluorine content monomer) which applies the coating liquid containing the polymer (fluorine content polymer) containing a fluorine atom on the surface of a base material, and is made to dry it in the molecular structure as an applying method, or contains a fluorine atom in the molecular structure and drying, making it harden by UV irradiation etc. and forming a low refractive-index layer is known. A refractive index becomes low, so that the paint film which consists of a binder containing a fluorine has a low refractive index and a fluorine content is large. Moreover, when the fluorine content of a paint film becomes high, it is effective in dirt stopping being able to adhere easily and antifouling property improving. However, since own intermolecular force of a fluorine is small, the molecule containing a fluorine atom has the problem that the degree of hardness and reinforcement of a paint film fall, when it is easy to become soft and the fluorine content in a paint film becomes high.

[0010] If a fluorine content is made high too much in order to be easy to receive the attack of contact by a certain goods, a collision, or friction essentially and to gather the refractive index of a paint film since a low refractive-index layer is prepared the outermost surface or near a front face an antireflection film on a principle in many cases, it may get [having also ground strongly or] damaged, in order to cause the remarkable fall of a degree of hardness, to become easy to get damaged and to wipe off dust and dirt.

[0011] Moreover, since it will also cause a strong fall if a fluorine content is made high too much in order to gather the refractive

index of a paint film although it is hard coming to get damaged a little to the attack from the outside in preparing a low refractive-index layer as an interlayer, although it is near a front face, it becomes easy to produce exfoliation in an interface with the layer which adjoins a low refractive-index layer and this by concentration of stress.

[0012] It is possible by mixing fluorine a non-containing binder with high degree of hardness or reinforcement to a binder with a high fluorine content, and forming a low refractive-index layer in it to raise the degree of hardness and reinforcement of the low refractive-index layer concerned. However, since the content rate of the fluorine occupied in the whole low refractive-index layer becomes low in this case, the refractive-index fall operation with a fluorine content binder is spoiled, and the result which cannot fully lower a refractive index is caused.

[0013] The low refractive-index layer which has the very minute vesicular structure which comes to form a micro void with a pitch diameter of 200nm or less into the paint film which consists of a fluorine content polymer is indicated by JP,2000-64601,A. since the low refractive-index layer indicated by this official report can bring the refractive index of a paint film close to the refractive index (namely, refractive index 1) of air by forming many micro voids into a paint film, it does not make fluorine content of a fluorine content polymer high -- also coming out -- a refractive index can be lowered. However, if the amount of a micro void is made [many] too much even in this case in order to lower the refractive index of a paint film, the degree of hardness and reinforcement of a paint film will fall like the case where a fluorine content is made high.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is finished in view of the above-mentioned actual condition, and the first purpose has a low refractive index, and is to offer the coating constituent which can form a fluorine-containing [with a high and degree of hardness] paint film with high adhesion.

[0015] Moreover, using the coating constituent which can attain the first purpose of the above, the second purpose of this invention has a low refractive index, its degree of hardness is high, its adhesion is high, its transparency is high, and since it can form by the coating method, it is to offer the paint film which is excellent also in mass-production nature.

[0016] Moreover, using the coating constituent which can attain the first purpose of the above, the third purpose of this invention has a low refractive index, its degree of hardness is high, its adhesion is high, and its transparency is high, and it is excellent in mass-production nature, and is to offer the optical thin film with which a low refractive index is called for, and the paint film suitably used as a low refractive-index layer of an antireflection film even especially in inside.

[0017] Moreover, the fourth purpose of this invention is to offer the acid-resisting film and image display device which applied the antireflection film which has the layer of the optical thin film which consists of a paint film which can attain the second or third purpose of the above, and such an antireflection film.

[0018] This invention solves at least one of these purposes.

[0019]

[Means for Solving the Problem] The first coating constituent concerning this invention for solving the above-mentioned technical problem It consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has at least both the functional group hardened by ionizing radiation, and both [one side or] which heat-harden in the (A) molecule. The binder system containing both the functional group hardened by ionizing radiation as a whole, and the polar group which heat-hardens, And it is possible to make it distribute with the gestalt of colloid in the liquefied medium for preparing in (B) coating liquid, and it is the coating constituent characterized by containing the inorganic ultrafine particle of submicron order.

[0020] Moreover, the second coating constituent concerning this invention (A) It consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has in a molecule both the functional group hardened by ionizing radiation, and both [one side or] which heat-harden. The binder system containing both the functional group hardened by ionizing radiation as a whole, and the polar group which heat-hardens [whether it dissolves or distributes and becomes a solvent and] Or it is the coating constituent characterized by the inorganic ultrafine particle of (B) submicron order distributing at colloid in the liquefied medium which consists of the liquefied binder system (A) concerned.

[0021] By adjusting the coating constituent concerning this invention to the last concentration in which coating is possible, a fluorine component (a) is made into a subject and the liquefied coating constituent containing the binder system containing both the functional group hardened by ionizing radiation as a whole and the polar group which heat-hardens which an inorganic ultrafine particle (B) both comes to distribute to colloid is obtained.

[0022] Since a fluorine content binder is an ingredient with a low refractive index, a paint film with a low refractive index can be formed. However, since the force between atoms contains the small fluorine atom, the paint film which consists of a fluorine content binder tends to run short of a degree of hardness and reinforcement. on the other hand, the thing for which the paint film concerned can be stiffened by the exposure of ionizing radiation if a paint film is formed using the coating constituent of this invention -- in addition, since a paint film is tightened by the cohesive force and hardness of an inorganic ultrafine particle which are distributed by the colloidal state in the hardened fluorine content binder, in order to lower a refractive index, even when the fluorine content of a binder component is enlarged very much, the remarkable fall of the degree of hardness of the paint film concerned and reinforcement can be avoided.

[0023] Moreover, it is little, the effectiveness which does not carry out **** small deer effect at all and which tightens a paint film is fully acquired by a refractive-index fall operation and membrane formation nature of a fluorine component, and the inorganic ultrafine particle which may be distributed by the colloidal state in the coating constituent of this invention does not need to blend an amount which gathers a refractive index or makes the film weak. Since an inorganic ultrafine particle is the size of submicron order, it is excellent also in transparency.

[0024] Furthermore, since the binder system of the coating constituent of this invention contains the thermosetting polar group, the paint film formed using this coating constituent is excellent in the adhesion over a coated side with the operation as a polar group of a thermosetting polar group. Moreover, when heat curing of this paint film is carried out, by two hardening reactions, ionizing-radiation hardening and heat curing, crosslinking density can be raised and the degree of hardness and reinforcement of a paint film can be raised further.

[0025] Therefore, by using the coating constituent concerning this invention, fluorine content is large, a refractive index is very low, it has the degree of hardness and reinforcement which can be equal to practical use, and the paint film excellent also in adhesion and transparency is obtained.

[0026] Moreover, according to this invention, since the above-mentioned paint film can be created by the applying method using the above-mentioned coating constituent, it excels in the mass-production nature of a paint film.

[0027] In this invention, a fluorine component (a) is supplemented with the insufficiency of a hardening reactivity radical if needed, combining other binder components suitably.

[0028] In using a fluorine component (a) with the functional group hardened by ionizing radiation, it combines the binder component which has in a molecule the polar group which heat-hardens at least. Moreover, in using a fluorine component (a) with the polar group which heat-hardens, it combines the binder component which has in a molecule the functional group hardened by ionizing radiation at least.

[0029] As for a fluorine component (a), it is desirable that it is a fluorine component (a') having the functional group hardened by ionizing radiation and the polar group which heat-hardens. Moreover, as for other binder components combined with a fluorine component (a), it is desirable to have the functional group hardened by ionizing radiation and the polar group which heat-hardens.

[0030] In order to raise the crosslinking density of a paint film, it is desirable to use combining a fluorine component (a) and polyfunctional (meta) acrylate. Moreover, in order to make the refractive index of a paint film low, it is desirable that other binder components have the fluorine atom.

[0031] As for the polar group to which the fluorine component (a) which are main binder components in this invention heat-hardens, it is desirable that it is a hydrogen bond formation radical. When this thermosetting polar group is a hydrogen bond formation radical, it excels not only in adhesion with a paint film but in compatibility with an inorganic ultrafine particle (B), and the colloidal dispersion of the inorganic ultrafine particle (B) concerned can be raised.

[0032] Moreover, as for a thermosetting polar group, it is desirable that it is especially a hydroxyl group also in a hydrogen bond formation radical. When a thermosetting polar group is a hydroxyl group, while the functional group which is excellent in compatibility with an inorganic ultrafine particle can be introduced easily, installation of the point constructing a bridge can also be easily performed by processing under heating or existence of a moderate curing agent.

[0033] In order to make the refractive index of a paint film low enough, it is desirable that the refractive index of a fluorine component is 1.45 or less, or it is desirable that more than 5 mol % of the hydrogen combined with the carbon of all the binder components contained in a binder system is permuted by the fluorine atom.

[0034] In order to give the transparency excellent in the paint film, as for the diameter of a primary particle of an inorganic ultrafine particle (B), it is desirable that it is the range of 1nm - 500nm.

[0035] Moreover, in order to avoid the evil which fluorine content constituent concentration is diluted by combination of an inorganic ultrafine particle, and has a bad influence on a refractive-index fall operation, it is desirable that the refractive index of an inorganic ultrafine particle (B) is 1.60 or less.

[0036] It is desirable to use the particle of at least 1 chosen from a silica, an alumina, magnesium fluoride, and a calcium fluoride as a concrete ingredient of an inorganic ultrafine particle (B).

[0037] Since it becomes that can raise the dispersibility in the inside of a solvent or a liquefied monomer, and/or oligomer, and it is easy to distribute the gestalt of colloid by carrying out hydrophobing processing of the front face of an inorganic ultrafine particle (B), it is desirable.

[0038] As for an inorganic ultrafine particle (B), it is desirable to have the polymerization nature functional group on the front face. By giving a polymerization nature functional group to the front face of an inorganic ultrafine particle (B), the covalent bond between a binder component and an inorganic ultrafine particle (B) can be increased, and the degree of hardness of a paint film and reinforcement can be raised intentionally. The polymerization nature functional groups of an inorganic ultrafine particle (B) should just be the same ionizing-radiation hardenability radical as what the binder component combined with an inorganic ultrafine particle (B) generally has, and/or a thermosetting polar group.

[0039] In order for an inorganic ultrafine particle (B) to discover sufficient hardening reactivity, it is desirable that the amount of [which has per particle partial 100 weight section of an inorganic ultrafine particle (B) and a polymerization nature functional group] induction exists at a rate more than 1 weight section. Moreover, as for the number average molecular weight for the induction which has the polymerization nature functional group which exists in the front face of an inorganic ultrafine particle (B), it is desirable that it is in the range of 300-20000.

[0040] As for an inorganic ultrafine particle (B), it is usually desirable to use in 0.1 - 70% of the weight of the range on solid content criteria. However, when an inorganic ultrafine particle (B) has a polymerization nature functional group, an inorganic ultrafine particle (B) can be blended in 0.1 - 99.5% of the weight of the range to the total solids of a coating constituent. Since not only a binder component but an inorganic ultrafine particle forms covalent bond at the time of hardening of a coating constituent when an inorganic ultrafine particle (B) has a polymerization nature functional group, even if it blends an inorganic ultrafine particle so much, a paint film cannot become weak easily and can maintain membrane formation nature.

[0041] The paint film concerning this invention is obtained by making the front face of a coating-ed object apply and harden the above-mentioned coating constituent, and has the structure where the inorganic ultrafine particle of submicron order was distributed, in the fluorine content binder hardened by the crosslinking bond.

[0042] This paint film has a very low refractive index, has the degree of hardness and reinforcement which can be equal to practical use, is excellent in adhesion and transparency, and excellent also in mass-production nature so that clearly from the place mentioned above. This paint film is suitably used as a low refractive-index layer of an antireflection film also especially in the optical thin film with which a low refractive index is called for.

[0043] When the fluorine content binder which constitutes a paint film has hardened by the crosslinking bond, since many physical properties, such as a film degree of hardness, film reinforcement, and endurance, are excellent, it is desirable. Since many physical properties of the binder [the inorganic ultrafine particle and fluorine content binder] in a paint film, such as a film degree of hardness, film reinforcement, and endurance, improve further by the hardening reaction covalent bond, especially when the crosslinking bond is being carried out, they are desirable.

[0044] According to this invention, though a refractive index is 1.45 or less, the paint film which has a sufficient degree of hardness and reinforcement is obtained.

[0045] When thickness furthermore forms the paint film which is 0.05-0.3 micrometers according to this invention, it is possible to control the Hayes value which adjusts a refractive index or less to 1.45, and is specified to JIS-K 7361-1 so that it may not be

different from the Hayes value of only said base material or a difference with the Hayes value of only said base material may become less than 0.1%.

[0046] Moreover, when thickness forms the paint film which is 0.05-0.3 micrometers according to this invention, the paint film from which the load value change of Hayes is accepted to be is set to 1kg or more can be formed by adjusting a refractive index or less to 1.45, and grinding a film front face 20 times using #0000 No. of steel wool.

[0047] Moreover, when thickness forms the paint film which is 0.05-0.3 micrometers on a base material according to this invention, a refractive index is 1.45 or less, and change of Hayes before and after grinding a film front face against 200g load 20 times using #0000 No. of steel wool can be made into 5% or less, and the paint film which has a very low refractive index, high transparency, the degree of hardness that can be borne practically, and reinforcement is obtained.

[0048] And the antireflection film containing the paint film concerning above-mentioned this invention is applied suitable for the screens, such as a liquid crystal display and CRT.

[0049]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. In addition, the definition of the main phrases mentioned into this specification is as follows.

[0050] That is, "an acrylic (meta)" expresses an acrylic and methacrylic one, "acrylate (meta)" expresses acrylate and methacrylate, and "acryloyl (meta)" expresses acryloyl and methacryloyl one.

[0051] A "binder system" is an ingredient system which gives film production nature and a three-dimensional gestalt to a paint film, wraps in other components contained in a paint film, and functions also as a matrix to hold. A binder system consists of a single or two or more binder components, and may contain other components, such as a polymerization initiator and a dispersant, if needed. If a binder component is fixed to a coated side within a binder system by the solidification without a chemical reaction, or hardening accompanied by the chemical reaction of a binder component, a binder system will serve as a binder and a coat will be formed.

[0052] A "binder component" is a component accompanied by the chemical reaction of the solidification without a chemical reaction, or a binder component which can be hardened, if such solidification or hardening is fixed to a coated side, it will coat-ize, and a Plastic solid will be acquired if a binder component fixes each other mutually. If the monomer and oligomer of low molecular weight do not have hardening reactivity, they cannot function as a binder, but comparatively, even if the polymer and oligomer of large molecular weight do not have hardening reactivity, they can be coat-ized by desiccation or cooling solidification, and can function as a binder.

[0053] A "fluorine component" means the binder component which has a fluorine atom in a molecule. A fluorine component is not restricted to the fluorine component (a) mentioned later. For example, it has no radical of hardening reactivity of the functional group hardened by ionizing radiation, the polar group which heat-hardens, therefore even if it is a binder component without hardening reactivity, if it has a fluorine atom in a molecule, it corresponds to a fluorine component.

[0054] On the other hand, "a fluorine non-component" means the binder component which does not have a fluorine atom at all in a molecule, and even if it has hardening reactivity, it is not necessary to have.

[0055] Moreover, "hardening reactivity" means the chemical reactivity which causes the hardening phenomenon of a binder component.

[0056] Based on the above definition, the coating constituent concerning this invention is explained first.

[0057] The first coating constituent concerning this invention at least (A) It consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has in a molecule both the functional group (a "ionizing-radiation hardenability radical" is told to below) hardened by ionizing radiation, and both [one side or] ("a thermosetting polar group" is told to below) which heat-harden. The binder system which contains both an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group as a whole, And it is possible to make it distribute with the gestalt of colloid in the liquefied medium for preparing in (B) coating liquid, and it is the coating constituent characterized by containing the inorganic ultrafine particle of submicron order.

[0058] Moreover, the second coating constituent concerning this invention The coating constituent of the above first is prepared in the shape of [in which coating is possible] a liquid. (A) It consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has both an ionizing-radiation hardenability radical, and both [thermosetting / thermosetting one side or] in a molecule. The binder system which contains both an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group as a whole [whether it dissolves or distributes and becomes a solvent and] Or it is the coating constituent characterized by the inorganic ultrafine particle of (B) submicron order distributing at colloid in the liquefied medium which consists of the liquefied binder system (A) concerned.

[0059] If the coating liquid of the above-mentioned coating constituent is applied to the front face of a coating-ed object, it dries and ionizing radiation is irradiated, since the binder system of this coating constituent contains the functional group hardened by ionizing radiation, it can form chemical bonds, such as a crosslinking bond, in a paint film, and can stiffen a paint film. Therefore, the fall of the degree of hardness of the paint film by the fluorine and reinforcement can be prevented.

[0060] Moreover, since this binder system has the polar group, the paint film formed using the coating liquid of this coating constituent is excellent in the adhesion over a base material. Furthermore, since the polar group of this binder system has thermosetting, it forms chemical bonds, such as a crosslinking bond, not only according to the effectiveness of raising the adhesion of a paint film according to the operation as a polar group but according to the operation as a thermosetting radical, and is effective in stiffening a paint film. Therefore, when carrying out heat curing of the paint film formed with this coating constituent, by two hardening reactions, ionizing-radiation hardening and heat curing, high crosslinking density is obtained and a film degree of hardness can be raised further. In addition, when it is the polymer which the binder component which constitutes a binder system becomes from the chain of two or more monomeric units, the functional group hardened by ionizing radiation and the polar group which heat-hardens may be permuted by the end of a principal chain, may be directly permuted in the middle of a principal chain, and may be permuted on the side chain which branches from a principal chain.

[0061] The fluorine components (a) blended with the coating constituent of this invention are main binder components for giving membrane formation nature (film forming ability) and a low refractive index to a coating constituent.

[0062] Since a fluorine component (a) demonstrates the function which has the ionizing-radiation hardenability radical further and

it not only says that it is the fluorine component which has the function which merely lowers the refractive index of a paint film, but prevents the fall of the degree of hardness of the paint film by the fluorine, and reinforcement or demonstrates the function which has the thermosetting polar group and raises the adhesion over a coated side, it can raise the physical properties of the paint film containing a fluorine.

[0063] Since the effectiveness of raising the degree of hardness and reinforcement of a paint film is high when the fluorine component (a) used as the cause which lowers the degree of hardness or reinforcement of a paint film itself hardens in a binder system by ionizing radiation, as for a fluorine component (a), it is desirable to have the ionizing-radiation hardenability radical at least.

[0064] Although the fluorine component (a) is enough if it has either the ionizing-radiation hardenability radical or the thermosetting polar group, as the whole binder system, both an ionizing-radiation hardenability radical or a thermosetting polar group is contained, and it is necessary to demonstrate the function which prevents the fall of the degree of hardness of the paint film by the fluorine, and reinforcement, and the function both which raises the adhesion over a coated side. Therefore, a fluorine component (a) is supplemented with the insufficiency of a hardening reactivity radical if needed, combining other binder components suitably.

[0065] For example, when a fluorine component (a) has only an ionizing-radiation hardenability radical, a fluorine component (a) has an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group, but when there are few amounts of a thermosetting polar group, a thermosetting polar group is supplied at a binder system combining the binder component which has a thermosetting polar group at least into a molecule.

[0066] On the contrary, when a fluorine component (a) has only a thermosetting polar group, a fluorine component (a) has an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group, but when there are few amounts of an ionizing-radiation hardenability radical, an ionizing-radiation hardenability radical is supplied at a binder system combining the binder component which has an ionizing-radiation hardenability radical at least into a molecule.

[0067] In addition, when combining two or more sorts of binder components, a fluorine component (a) or two or more sorts of other binder components may be used.

[0068] When a fluorine component (a) is a fluorine component ("a fluorine component (a)") is told to below) with an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group both, since an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group can be supplied to a binder system even if it does not combine other binder components, it is desirable. However, when both ionizing-radiation hardenability radicals, or both [thermosetting / thermosetting either or] run short, in order to fill up an insufficiency also in this case, other binder components which have both an ionizing-radiation hardenability radical, and both [thermosetting / thermosetting one side or] are combinable.

[0069] It is desirable that it is the binder component which has an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group as other binder components combined with a fluorine component (a) in any case. Since it not only can supply an insufficient hardening reactivity radical by combining other binder components having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group, but a fluorine component (a) and other binder components can harden with ionizing radiation or heat when a fluorine component (a) has either an ionizing-radiation hardenability radical or a thermosetting polar group especially, the degree of hardness of a paint film and reinforcement improve further.

[0070] That is, when combining the fluorine component (a) which has only an ionizing-radiation hardenability radical, and other binder components having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group, a fluorine component (a) supplies an ionizing-radiation hardenability radical to a binder system, and other binder components can fill up the insufficiency of a thermosetting polar group, and can stiffen a fluorine component (a) and other binder components by ionizing radiation further.

[0071] Moreover, when combining the fluorine component (a) which has only a thermosetting polar group, and other binder components having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group, a fluorine component (a) can supply a thermosetting polar group to a binder system, other binder components can fill up the insufficiency of an ionizing-radiation hardenability radical, and heat curing of a fluorine component (a) and other binder components can be carried out further.

[0072] Furthermore, when combining a fluorine component (a) and other binder components, it is desirable that not only the fluorine component (a) from a viewpoint which raises the fluorine content in a coating constituent and a paint film but other binder components are fluorine components.

[0073] Selection or combination of a binder component as specifically shown below is desirable. (1) The fluorine component having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group (a')
 (2) The above-mentioned fluorine component (a') and the combination (3) above-mentioned fluorine component of the fluorine component (a) which has an ionizing-radiation hardenability radical at least (a'), The combination (4) above-mentioned fluorine component of the fluorine component (a) which has a thermosetting polar group at least (a'), the combination (5) of the fluorine non-component having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group -- with the fluorine component (a) which has an ionizing-radiation hardenability radical at least the combination (6) of the fluorine non-component having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group -- with the fluorine component (a) which has a thermosetting polar group at least With the combination above (1) of the fluorine non-component having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group thru/or selection of (6), or combination, sufficient amount of an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group can be supplied with sufficient balance to a binder system. Moreover, (2), (4), and (5) are desirable at the point which (1) thru/or (5) are desirable, and a fluorine component (a) and other binder components can harden by ionizing radiation at the point which the fluorine component (a) itself can harden by ionizing radiation. Furthermore, (2) and (3) are desirable at the point that other binder components have the fluorine atom.

[0074] The ionizing-radiation hardenability radical of a binder component is a functional group which can advance the Oita child quantification reactions, such as a polymerization or bridge formation, by the exposure of ionizing radiation, for example, that to which a reaction advances according to reaction formats, such as a polymerization reaction like an optical radical polymerization, optical cationic polymerization, and optical anionic polymerization, addition polymerization which advances through photodimerization, or condensation polymerization, is mentioned. Also in it, since the handling which produces an optical radical

polymerization reaction indirectly in response to an operation of direct or an initiator by the exposure of ionizing radiation like ultraviolet rays or an electron ray, and includes the process of photo-curing is comparatively easy for especially ethylene nature unsaturated bonds, such as an acrylic radical, a vinyl group, and an allyl group, they are desirable.

[0075] Moreover, the thermosetting polar group of a binder component is a functional group which can advance the Oita child quantification reactions, such as a polymerization or bridge formation, between same polar groups or other functional groups with heating. Also in a thermosetting polar group, since hydrogen bond formation radicals, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, and an epoxy group, are excellent not only in adhesion with a paint film but compatibility with an inorganic ultrafine particle (B) and raise the colloidal dispersion of the inorganic ultrafine particle (B) concerned, they are desirable, for example. Also in the thermosetting above-mentioned polar group, while it can introduce easily the functional group which is excellent in compatibility with an inorganic ultrafine particle like for example, a silanol (Si-OH) radical, since a hydroxyl group can also perform installation of the point constructing a bridge easily by processing under heating or existence of a moderate curing agent, it is the most desirable.

[0076] When it has two or more ionizing-radiation hardenability radicals and/or one or more thermosetting polar groups in a monad, since a fluorine component (a) and other hardening reactivity binder components show sufficient hardenability by crosslinking reaction, they are desirable.

[0077] As a fluorine component (a), the mixture which combined a monomer, oligomer, a polymer, or these with arbitration can be chosen and used with a fluorine atom into the molecular structure out of the fluorine content compound which has both an ionizing-radiation hardenability radical, and both [thermosetting / thermosetting one side or].

[0078] The effectiveness which raises the crosslinking density of a paint film is high, and also since molecular weight is small, a fluidity is a high component, and the fluorine content monomer and oligomer which have an ionizing-radiation hardenability radical among fluorine components (a) are effective in raising the coating fitness of a coating constituent.

[0079] Furthermore, when using a fluorine content monomer and oligomer liquefied as a fluorine component (a) comparatively so much, it is possible for a fluorine content monomer and oligomer to function as a dilution solvent, to dissolve or distribute other combination components, even if it does not use a solvent, and to make colloid distribute an inorganic ultrafine particle, and it is also possible to prepare the liquefied coating constituent which does not contain the solvent.

[0080] On the other hand, among fluorine components (a), since molecular weight is already large, compared with a fluorine content monomer and/or oligomer, membrane formation nature is high [a fluorine content polymer]. Since coating fitness can be improved since a fluidity will be raised, if it combines with this fluorine content polymer with the above-mentioned fluorine content monomer and oligomer, and crosslinking density is also raised, the degree of hardness and reinforcement of a paint film can be raised.

[0081] As a fluorine component (a) which has only an ionizing-radiation hardenability radical, the fluorine content monomer which has an ethylene nature unsaturated bond can be used widely, and, more specifically, fluoro olefins (for example, fluoro ethylene, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, a perfluoro butadiene, perfluoro-2, 2-dimethyl-1, 3-JIOKI SOL, etc.) can be illustrated.

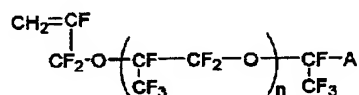
[0082] As a fluorine component (a) which has only a thermosetting polar group, the fluorine denaturation article of each resin, such as 4-fluoro ethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer; fluoro ethylene-hydrocarbon system vinyl ether copolymer; epoxy, polyurethane, a cellulose, a phenol, and polyimide, etc. can be illustrated, for example.

[0083] What permuted a part of hydrogen of the fluorine the non-containing monomer which has a polar group later mentioned as a raw material which compounds the polymer or oligomer belonging to a fluorine component (a) as a fluorine component (a') having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group by the fluorine atom can be used. Since it is the dominance which introduced the fluorine atom into the alpha position of an ethylene nature unsaturated bond especially, it can use for the reduction in a refractive index, or high intensity-ization of a paint film preferably.

[0084] For example, 1, 1, 2-trifluoro allyloxy monomer [0085] which are expressed with the following type 1

[Formula 1]

式 1



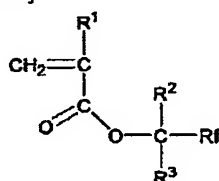
[0086] (Among a formula, it is -CH₂OH, -COOCH₃, -CN, or -COOH, -A is excellent in solubility, when especially -A is -CH₂OH, and since it is meltable to solvents, such as an acetone, an acetic acid, and a tetrahydrofuran (THF), it is desirable.) n is an integer and its integer of the range of 1-3 is especially desirable. It is suitably used as a fluorine content monomer having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group.

[0087] In addition, as a fluorine component (a') having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group, they are the part of an acrylic or a methacrylic acid and full fluorination alkyl, the alkenyl, and aryl ester (for example, compound expressed with the following type 2 or the following type 3).

[0088]

[Formula 2]

式 2



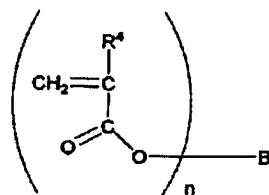
[0089] (R₁ expresses the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1-3 among a formula.) Rf expresses completeness or the alkyl group by which partial fluorination was carried out, an alkenyl radical, heterocycle, or an aryl

group. R2 and R3 express the radical independently defined by a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, heterocycle, an aryl group, or Above Rf, respectively. R1, R2, R3, and Rf may have substituents other than a fluorine atom, respectively. Moreover, two or more radicals of the arbitration of R2, R3, and Rf may join together mutually, and may form a ring structure.

[0090]

[Formula 3]

式 3



[0091] (B expresses among a formula completeness or the n-valent organic radical by which partial fluorination was carried out.) R4 expresses the alkyl group or halogen atom of a hydrogen atom and carbon numbers 1-3. R4 may have substituents other than a fluorine atom. n expresses the integer of 2 thru/ or 8. Completeness or partial fluorination vinyl ether, completeness or partial fluorination vinyl ester, completeness, or partial fluorination vinyl ketones can be illustrated.

[0092] The oligomer and the polymer which are used as a fluorine component (a) first, the monomer belonging to the fluorine component (a') having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group or oligomer -- preferably especially By carrying out the polymerization of the monomer or oligomer which has only one ionizing-radiation hardenability radicals, such as an ethylene nature unsaturated bond, like the above 1 and 1 and 2-trifluoro allyloxy monomer The intermediate-field polymer which has the pendant structure of containing a fluorine atom and having a polar group is compounded. An intermediate-field polymer may be the copolymer of the monomer or oligomer belonging to a fluorine component (a), and the monomer or oligomer which does not belong to a fluorine component (a). It is also acquired that the same intermediate-field polymer carries out copolymerization of the fluorine content monomer which has only an ionizing-radiation hardenability radical, and the fluorine non-containing monomer having an ionizing-radiation hardenability radical and a polar group.

[0093] Here as fluorine a non-containing monomer having an ionizing-radiation hardenability radical and a polar group Epoxy (meta) acrylate and glycidyl (meta) acrylate Glycerol monochrome (meta) acrylate and GURISERORUJI (meta) acrylate 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and its caprolactone denaturation article, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate and its caprolactone denaturation article, Phosphoric-acid (meta) acrylate and polyethylene-glycol (meta) acrylate Polypropylene-glycol (meta) acrylate, the acrylate (meta) of a polyethylene-glycol-polypropylene-glycol copolymer, succinic-acid acrylate, acrylamide, etc. can be illustrated.

[0094] And if the compound it has a compound and the functional group in which a polycondensation and a polyaddition are possible, and ionizing-radiation hardenability radicals, such as an ethylene nature unsaturated bond, to the polar group of the above-mentioned intermediate-product polymer is made to react, an ionizing-radiation hardenability radical will be introduced through a part of polar group of an intermediate-product polymer, and the oligomer and the polymer belonging to the fluorine component (a') having an ionizing-radiation hardenability radical and a polar group will be compounded. To the polar group of an intermediate-field polymer, although the functional group in which a polycondensation and a polyaddition are possible was illustrated as a polar group of an intermediate-field polymer, it can be suitably chosen from inside. In addition, when the fluorine atom has permuted by the residue part introduced into an intermediate-field polymer with an ionizing-radiation hardenability radical, since the refractive index of the oligomer obtained or a polymer becomes still lower, it is desirable.

[0095] Since ionizing-radiation hardenability and the adhesion over a base material can be balanced if the ratio (ionizing-radiation hardenability radical: polar group) of the amount of an ionizing-radiation hardenability radical and the amount of a polar group contained in the oligomer which is a fluorine component (a'), and a polymer is in the range of 20 mol %:80 mol %-90 mol %:10 mol %, it is desirable.

[0096] Although a fluorine component (a) is used as an indispensable binder component in this invention, other binder components can be used with a fluorine component (a) if needed. In order to raise the degree of hardness of a paint film, reinforcement, adhesion, etc. or to control many properties like adjusting a refractive index to a predetermined value, the binder component which does not contain a fluorine may be used in the range which does not deviate from the purpose of this invention. As other binder components, fluorine the non-containing monomer of nonresponsive fluorine non-containing oligomer and, a polymer, nonresponsive fluorine content oligomer and a polymer, and hardening reactivity, oligomer, and a polymer can be used suitably.

[0097] For example, as nonresponsive fluorine non-containing oligomer and, and a nonresponsive polymer, in order to form an optical thin film, the non-hardening reactivity polymer which does not have the transparence resin used from the former, for example, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylate, polymethacrylate, polyolefine, polystyrol, a polyamide, polyimide, polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, and a polymerization nature functional group like a polycarbonate can be mentioned.

[0098] As nonresponsive fluorine content oligomer or a nonresponsive polymer, polytetrafluoroethylene;4-fluoro ethylene-6-fluoro propylene copolymer;4-fluoro ethylene-ethylene copolymer; polyvinyl fluoride; poly vinylidene fluoride; fluorine denaturation silicone resin etc. can be illustrated, for example.

[0099] moreover, as fluorine a non-containing monomer, the oligomer, and the polymer of hardening reactivity The monomer which has a polymerization nature functional group like an ethylene nature unsaturated bond, and oligomer, For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy 3-phenoxypropylacrylate, Carboxy poly caprolactone acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, Monofunctional (meta) acrylate, such as acrylamide; Ethylene glycol diacrylate, Diacrylate, such as pentaerythritol diacrylate monostearate; Trimethylolpropane triacrylate, Tori (meta) acrylate, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate, Polyfunctional (meta) acrylate, such as a pentaerythritol tetraacrylate derivative and dipentaerythritol pentaacrylate, or the oligomer in which these radical polymerization nature monomers carried out the polymerization can be illustrated. Moreover, the hardening reactivity polymer which introduced a

polymerization nature functional group like an ethylene nature unsaturated bond into the above-mentioned non-hardening reactivity polymer can be illustrated. Fluorine the non-containing monomer having an ionizing-radiation hardenability radical which was illustrated as a raw material which furthermore manufactures the intermediate-field polymer of the above-mentioned fluorine component (a'), and a polar group can also be used.

[0100] As for other binder components, it is desirable to have the ionizing-radiation hardenability radical which can form a crosslinking bond between fluorine components (a), especially an ethylene nature unsaturated bond. Moreover, as for the monomer which are other binder components, what has ionizing-radiation hardenability radicals, such as an ethylene nature unsaturated bond, in [two or more] a monad is desirable, and its polyfunctional (meta) acrylate is desirable also in it. Furthermore, in order to make the refractive index of a paint film low, it is desirable that other binder components have the fluorine atom.

[0101] Moreover, in order to raise the compatibility of a fluorine component and an inorganic ultrafine particle, SP value based on the calculation formula of SP value which FEDORUFU (Fedros) proposed may blend fluorine a non-containing monomer and/or, and oligomer of 8.5-12 with the coating constituent of this invention. In the state of coating liquid, even if an inorganic ultrafine particle fully distributes and is in a transparence condition, as a paint film dries, an inorganic ultrafine particle may condense and milk. On the other hand, milkiness of such a paint film can be prevented by blending large fluorine non-containing monomer and/or, and the oligomer of compatibility with the coating constituent of this invention at both a fluorine component and an inorganic ultrafine particle.

[0102] It has the ethylene nature unsaturated bond of two or more organic functions here. SP value as fluorine a non-containing monomer and/or, and oligomer of 8.5-12 specifically Monofunctional (meta) acrylate, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, and acrylamide; A pentaerythritol thoria chestnut rate, Diacrylate, such as ethylene glycol diacrylate and pentaerythritol diacrylate monostearate; Trimethylolpropane triacrylate, Tori (meta) acrylate, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate, Polyfunctional (meta) acrylate, such as a pentaerythritol tetraacrylate derivative and dipentaerythritol pentaacrylate, or the oligomer in which these radical polymerization nature monomers carried out the polymerization can be illustrated. These fluorine non-containing monomers and/or, and oligomer may be used combining two or more sorts.

[0103] In order to carry out coating of the coating constituent concerning this invention to homogeneity to a large area It is desirable to use ketones or its mixture so that it may mention later, but since SP value of ketones or its mixture is also settled in the range of the above 8.5-12 in using fluorine a non-containing monomer or, and oligomer with SP value of this range, it is effective in the compatibility of a fluorine component and an inorganic ultrafine particle improving, simultaneously the solubility to the solvent of a coating constituent and coating fitness improving.

[0104] Fluorine the non-containing monomer and/or, and oligomer for raising the compatibility of a fluorine component and an inorganic ultrafine particle are made to usually contain to the solid content whole quantity in the coating constituent of this invention at about 0.1 - 70% of the weight of a rate.

[0105] Many properties, such as membrane formation nature, coating fitness, crosslinking density of ionizing-radiation hardening, a fluorine content, and a content of the polar group which has thermosetting, can be adjusted combining suitably the monomer belonging to the above-mentioned fluorine component (a), oligomer, a polymer and the monomer that does not belong to a fluorine component (a), oligomer, and a polymer. For example, crosslinking density and processing suitability improve by the monomer and oligomer, and the membrane formation nature of a coating constituent improves by the polymer.

[0106] In this invention, the number average molecular weight (polystyrene conversion number average molecular weight measured with gel permeation chromatography (GPC)) out of a fluorine component (a) is able for 2,000 or less monomer and number average molecular weight to combine the oligomer of 2,000-10,000, and for number average molecular weight to combine the polymer of 10,000-200,000 suitably, and to adjust many properties of a paint film easily combining binder components other than a fluorine component (a) if needed further.

[0107] By combining the polyfunctional (meta) acrylate which has two or more ethylene nature unsaturated bonds with the polymer whose number average molecular weight which belongs to a fluorine component (a) especially is 10,000-200,000, since it is easy to balance many physical properties including coating fitness, membrane formation nature, a film degree of hardness, film reinforcement, etc., it is desirable.

[0108] In this invention, the amount of the fluorine contained in the whole binder component is decided by the amount of the fluorine contained in fluorine components other than the fluorine component (a) blended with a coating constituent, and the fluorine component (a) concerned. And the refractive index of the paint film obtained can be adjusted by controlling the fluorine content of the binder component which makes a fluorine component (A) a subject. That is, the fluorine content of the paint film formed using the coating constituent and the coating constituent concerned increases, and a refractive index becomes low, so that there are so many loadings that the fluorine content of the fluorine component (a) blended with a coating constituent or the other fluorine component is high. On the other hand, the fluorine content of the paint film formed using the coating constituent and the coating constituent concerned decreases, and a refractive index becomes high, so that there are so few loadings that the fluorine content of the fluorine component (a) blended with a coating constituent or the other fluorine component is low.

[0109] Especially in order to make the refractive index of a paint film low enough, it is desirable that the refractive index of a fluorine component (a) is 1.42 or less 1.45 or less, and it is desirable that the refractive index of fluorine components other than a fluorine component (A) is also 1.42 especially or less 1.45 or less. Moreover, it is desirable more than 5 mol % of the hydrogen which has combined the fluorine component (a) with the carbon of all the binder components made into a subject in respect of fluorine content, and that more than 20 mol % is especially permuted by the fluorine atom.

[0110] However, when the fluorine content of a binder component becomes large too much, the degree of hardness and reinforcement of a paint film which are formed from the coating constituent containing the binder component concerned fall, and there is a problem of it becoming impossible to be equal to the practical use as optical thin films, such as a low refractive-index layer. When the refractive index of a fluorine component became about 1.42 or less conventionally, it was difficult to obtain the paint film which has a sufficient degree of hardness and reinforcement by a fluorine content becoming large too much.

[0111] On the other hand, by blending an inorganic ultrafine particle with the binder component which makes a fluorine component (a) a subject so that it may mention later in this invention Even when more than 20 mol % of the hydrogen atom combined with the carbon which constitutes the molecule of all the binder components in a coating constituent uses what is

permuted by the fluorine atom. Even when a refractive index uses 1.42 or less fluorine component, it is possible to form the paint film which has the degree of hardness which can be equal to practical use, and reinforcement. In addition, the fluorine substitutional rate of a fluorine component can be measured by the NMR method or the elemental-analysis method.

[0112] The inorganic ultrafine particle (B) blended with the coating constituent of this invention is a component for giving the degree of hardness and reinforcement which can be borne practically to the paint film formed with the binder which makes it come to harden a binder system with a high fluorine content (A).

[0113] That is, after applying to the front face of a coating-ed object the coating liquid which made the binder system (A) which makes a fluorine component (a) a subject distribute an inorganic ultrafine particle to colloid and making it solidify by approaches, such as desiccation, the paint film which the inorganic ultrafine particle distributed to homogeneity in the binder which consists of a hardened material of the above-mentioned binder system (A) is obtained by carrying out ionizing-radiation hardening further. Since this paint film is tightened by the cohesive force of the inorganic ultrafine particle distributed to homogeneity, and the hardness of the particle itself, in order to lower a refractive index, even when the fluorine content of a binder component is raised, it can avoid the remarkable fall of the degree of hardness of the paint film concerned, and reinforcement, and has the degree of hardness and reinforcement which can be borne practically.

[0114] Moreover, it is little, the effectiveness which does not carry out **** small deer effect at all and which tightens a paint film is fully acquired by a refractive-index fall operation and membrane formation nature of a fluorine component (a) and/or the other fluorine component, and the inorganic ultrafine particle (B) which may be distributed by the colloidal state in the coating constituent of this invention does not need to blend an amount which gathers a refractive index or makes the film weak.

[0115] It may adjust to the concentration which completely saves a solvent besides in the case of preparing the coating constituent of this invention from the beginning to the concentration used for a coating activity using a solvent in the high-concentration condition in which **** does not carry out little deer content, adds a solvent just before use, and is used for a coating activity.

Moreover, a coating constituent may be able to be prepared in the condition of coating liquid by using a liquefied fluorine content monomer and/or oligomer comparatively so much as a fluorine component, without using a solvent. Even if it is which case, in this invention, an inorganic ultrafine particle (B) needs to be able to become the gestalt of colloid in coating liquid finally, and to be able to distribute to homogeneity.

[0116] therefore, the inside of the solvent for preparing the coating constituent of this invention in coating liquid as an inorganic ultrafine particle (B) -- or it is required in the liquefied fluorine content monomer for preparing the coating constituent of this invention in coating liquid, without using a solvent, and/or oligomer for it to be possible to become the gestalt of colloid and to distribute homogeneity.

[0117] Blending an inorganic, comparatively little ultrafine particle with the coating constituent concerning this invention can also fully raise the degree of hardness and reinforcement of a paint film, and it is possible to eliminate completely the evil which the concentration of a fluorine component is diluted by combination of an inorganic ultrafine particle, and has a bad influence on a refractive-index fall operation, or to stop to few extent. However, since there is not necessarily possibility of having a bad influence on the refractive-index fall operation by the fluorine component in using comparatively more inorganic ultrafine particles, especially as an inorganic ultrafine particle, 1.55 or less thing is preferably used for a refractive index 1.60 or less. For example, as an alumina aluminum $2O_3$ (refractive index: 1.53), a silica SiO_2 (refractive index 1.46), magnesium fluoride MgF_2 (refractive index 1.38), a calcium fluoride CaF_2 (refractive index 1.36), etc. can be illustrated and being described above out of these, it is desirable to choose and use the thing in which colloid distribution is possible into a solvent or a monomer, and/or oligomer. When a low refractive index is required especially, it is desirable to use a colloidal silica (SiO_2) particle also in the inorganic ultrafine particle of the above-mentioned instantiation. Moreover, when priority is given to giving sufficient degree of hardness for a paint film, it is desirable to use an alumina (aluminum $2O_3$) particle.

[0118] Moreover, in order to secure sufficient transparency for a paint film, the so-called thing of ultrafine particle size is used for an inorganic ultrafine particle (B). A "ultrafine particle" is a particle of submicron order and means what has particle diameter smaller than the particle which has the particle diameter of several micrometers to several 100 micrometers currently generally called the "particle" here. Although the concrete size of the inorganic ultrafine particle (B) used in this invention is different with the application and grade of the thin film for optics to which the coating constituent of this invention is applied, it is desirable to use the thing of the range whose diameter of a primary particle is generally 1nm - 500nm. It becomes difficult for the diameter of a primary particle to give the degree of hardness and reinforcement sufficient in less than 1nm for a paint film, and on the other hand, if the diameter of a primary particle exceeds 500nm, the transparency of a paint film is spoiled and it may become unapplicable ability depending on an application. The diameter of a primary particle of an inorganic ultrafine particle may carry out visual measurement from the image photograph of the secondary electron emission obtained by a scanning electron microscope (SEM) etc., and may carry out machine measurement with the particle-size-distribution meter using dynamic light scattering, static light scattering measurement, etc.

[0119] The inorganic ultrafine particle (B) whose diameter of a primary particle is 1-100nm among the above-mentioned range of the diameter of a primary particle is suitable to form an ultra-thin optical thin film like the low refractive-index layer of an antireflection film, and the inorganic ultrafine particle (B) whose diameter of a primary particle is 100-500nm is suitable for it for forming the comparatively thicker MOS eye (Mos-eye) structure film also among optical thin films.

[0120] In addition, no matter an inorganic ultrafine particle may be what configuration, it can be used [as long as it can distribute to colloid, and it can secure the degree of hardness and reinforcement of a paint film and transparency can be secured in the size of submicron order, even if the particle shape is spherical and it is needlelike, in addition] for this invention.

[0121] If a part of inorganic ultrafine particle is a metal hydroxide and the structure which water adsorbed and was hydrated is taken, since it will be easy to distribute the gestalt of colloid in a solvent or a liquefied monomer, and/or oligomer, it is desirable.

[0122] Moreover, by carrying out hydrophobing processing of the front face of an inorganic ultrafine particle, the dispersibility in the inside of a solvent or a liquefied monomer, and/or oligomer can be raised, and it becomes that it is easy to distribute the gestalt of colloid. Though the coating liquid which the inorganic ultrafine particle fully distributed is obtained when many hydroxyl groups exist in the front face of an inorganic ultrafine particle, and blending a lot of inorganic ultrafine particles into the coating constituent of this invention, since the compatibility of a fluorine component and an inorganic ultrafine particle is not so good, in the process in which the coating liquid concerned is dried after coating, condensation of an inorganic ultrafine particle may take

place within a paint film, and a paint film may milk. On the other hand, since the compatibility of the inorganic ultrafine particle to a strong water-repellent fluorine component improves by carrying out hydrophobing processing of the inorganic ultrafine particle, the effectiveness that such milkiness can be prevented is also acquired.

[0123] An inorganic ultrafine particle can give hydrophobicity by covering with a low-molecular organic compound. After dissolving a low-molecular organic compound into an organic solvent and specifically distributing an inorganic ultrafine particle in this solution, it can cover by carrying out evaporation removal of the organic solvent completely. As a low-molecular organic compound, stearin acid, a lauric acid, oleic acid, linolic acid, a low-molecular organic carboxylic acid like the Reno Laing acid, a low-molecular organic amine, etc. can be illustrated, for example.

[0124] Moreover, hydrophobing can be carried out also by carrying out surface treatment of the inorganic ultrafine particle by coupling agents, such as a silane coupling agent and a titanate coupling agent. Also in a coupling agent, if hydrophobing processing of the front face of an inorganic ultrafine particle is carried out by the silane coupling agent (fluorine system silane coupling agent) containing a fluorine atom, the compatibility which was excellent to especially the fluorine component is acquired, and milkiness of a paint film can be prevented effectively.

[0125] As a silane coupling agent, concretely here 3-glycidoxypolytrimethoxysilane, 3-glycidoxypolydimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl) 3-aminopropyl methyldiethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, etc. can be illustrated.

[0126] When it processes by the silane coupling agent with a reactant radical among these, the thermosetting polar group of a binder component, the alkoxy group of a silane coupling agent, and the functional group in which heat curing is possible can form firm association easily, and the reinforcement of a paint film can be raised.

[0127] As a titanate coupling agent, specifically Product name PUREN act KR-TTS marketed from Ajinomoto Co., Inc., KR-46B, KR-55, KR-41B, KR-38S, KR-138S, KR-238S, 338X, KR-44, KR-9SA, KR-ET, etc. can be illustrated. Furthermore, metal alkoxides, such as tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetraisopropoxy titanium, tetra-n-propoxytitanium, tetra-n-butoxytitanium, tetra-sec-butoxytitanium, and tetra-tert-butoxytitanium, can also be used.

[0128] As a fluorine system silane coupling agent, the trade names TSL8262, TSL8257, and TSL8233 and TSL8231 grade which are a fluoro alkyl silane coupling agent by GE Toshiba Silicones Co., Ltd. can be illustrated, for example.

[0129] The inorganic ultrafine particle by which hydrophobing processing was carried out can also be received as a commercial item. There is a product which made the front face hydrophobicity as such a commercial item by making an organic low molecular weight compound stick to the front face of SiO₂ particle, for example, and Nissan Chemistry supplies as a trade name ORGANO silica sol.

[0130] It is desirable to make an inorganic ultrafine particle contain at 0.1 - 70% of the weight of a rate to the solid content whole quantity which contains the component of the binder component containing a fluorine component (a), an inorganic ultrafine particle, and others in the coating constituent of this invention, and it is still more desirable to make a minimum into 0.3 % of the weight or more, and to make/or an upper limit especially into 30 or less % of the weight 50 or less % of the weight. Here, the solid content of a coating constituent is all components other than a solvent, and a liquefied monomer and oligomer are also contained in solid content. If there is too little blending ratio of coal of the inorganic ultrafine particle in a coating constituent, the degree of hardness and reinforcement of a paint film will not fully improve, but when there is too much blending ratio of coal of an inorganic ultrafine particle, while a fluorine component is diluted and it becomes impossible to fully lower a refractive index on the other hand, the binder component in a coating constituent decreases relatively, a paint film becomes weak, and film reinforcement falls. The paint film which it is possible to raise the degree of hardness and reinforcement of a paint film, and has a very low refractive index, and was excellent also in a degree of hardness and reinforcement is obtained without most **** completely having a bad influence on a refractive-index fall operation of a fluorine component by making the coating constituent concerning this invention contain an inorganic ultrafine particle at 0.1 - 70% of the weight of a rate by solid content criteria.

[0131] The thermosetting polar group in a binder system (A) is a hydroxyl group, and since the hydroxyl groups of a binder component and an inorganic ultrafine particle (B) cause a dehydration polycondensation with heating and they can form covalent bond when the front face of an inorganic ultrafine particle (B) becomes a metal hydroxide partially and has produced the hydroxyl group, the degree of hardness of a paint film and reinforcement improve. Even when the thermosetting polar group of a binder component is not a hydroxyl group, the surface hydroxyl group and the covalent bond of an inorganic ultrafine particle (B) may be able to be formed.

[0132] Moreover, by giving a polymerization nature functional group to the front face of an inorganic ultrafine particle (B), the covalent bond between a binder component and an inorganic ultrafine particle (B) can be increased, and the degree of hardness of a paint film and reinforcement can be raised intentionally.

[0133] The polymerization nature functional group of the front face of an inorganic ultrafine particle (B) will not be limited, especially if a polymerization is carried out to the ionizing-radiation hardenability radical of a binder component, and/or a thermosetting polar group and covalent bond can be formed, but the thing of a suitable reaction format can be used for it according to the ionizing-radiation hardenability radical and/or the thermosetting polar group which the binder component combined with an inorganic ultrafine particle (B) has. What is necessary is just the same ionizing-radiation hardenability radical as what the binder component put together generally has, and/or a thermosetting polar group.

[0134] For example, the inorganic ultrafine particle (B) which has an amino group and a hydroxyl group can be combined with the fluorine component (a) which can combine the inorganic ultrafine particle (B) which has an ethylene nature unsaturated bond as well as the fluorine component (a) which has an ethylene nature unsaturated bond, and can add an optical radical polymerization initiator if needed, or has an epoxy group, and the curing agent of an epoxy reaction can be added if needed. When the introductory approach of the functional group to an inorganic ultrafine particle (B) and the simple nature [reaction / hardening] of handling are taken into consideration, as a polymerization nature functional group of an inorganic ultrafine particle (B) front face, it is desirable to use ionizing-radiation hardenability radicals, such as an ethylene nature unsaturated bond.

[0135] A polymerization nature functional group and the approach of giving ionizing-radiation hardenability radicals, such as an ethylene nature unsaturated bond, preferably are divided roughly into the front face of an inorganic ultrafine particle by following three.

[0136] (1) How to make the monomer containing a polymerization nature functional group, oligomer, and a polymer stick to the front face of an inorganic ultrafine particle.

[0137] (2) How to introduce a reactant functional group into a front face at the same time it performs hydrophobing of an inorganic ultrafine particle by the coupling agent which has a polymerization nature functional group.

[0138] (3) The approach to which the front face of an inorganic ultrafine particle is made to carry out the graft of the polymer with a reactant functional group.

[0139] In case the component which contains a polymerization nature functional group in the distributed solution of an inorganic ultrafine particle is added by the technique of the above (1) for example, the thing (hydrogen bond --) which has a polar group if the front face of an inorganic ultrafine particle is a hydrophilic property. If it is use of static electricity, use of a hydrophilic interaction, and hydrophobicity, (use of a hydrophobic interaction) and an inorganic ultrafine particle are acid things about a thing hydrophobic in the environment of a hydrophilic property and a basic (use of an acid-base interaction) thing will be selected. The amount which sticks to an inorganic ultrafine particle front face can be made to increase.

[0140] By the technique of the above (2), the coupling agent illustrated previously can be easily introduced by carrying out a polycondensation reaction with the polar group of the front face of an inorganic ultrafine particle under existence of an acid or a base catalyst, if required. Under the present circumstances, in addition to what was previously enumerated on the occasion of hydrophobing processing, as an usable coupling agent, the monomer which introduced the alkoxy group into the end or the side chain, oligomer, and a polymer can also be used.

[0141] The graft-ized reaction of the polymer to the inorganic ultrafine particle front face of the above (3) is divided roughly into following three.

[0142] (3a) Since the hydroxyl group (- OH) which exists in the front face of the approach inorganic ultrafine particle made to supplement with a polymer growth end by the inorganic ultrafine particle has the operation supplementary to active species, such as a radical, the monomer which has a polymerization nature functional group, oligomer, or a polymer can be combined with a particle front face by performing the polymerization reaction of polyfunctional monomer or oligomer under existence of an inorganic ultrafine particle, or adding an inorganic ultrafine particle in the polymerization system of polyfunctional monomer or oligomer. The effectiveness of association is bad, although it is effective when a bulk polymerization etc. scours a particle, is crowded in a monomer and a polymerization reaction is performed.

[0143] (3b) Polymerization initiation active species, such as an approach radical polymerization initiator which makes a polymerization reaction start, are beforehand formed in the front face of an inorganic ultrafine particle from the front face of an inorganic ultrafine particle, and it is the approach of growing up a polymer from a particle front face using polyfunctional monomer or oligomer. Although the polymerization reactivity polymer chain of the amount of macromolecules is easy to be obtained, control of chain transfer etc. is difficult.

[0144] (3c) It is the approach of combining, after carrying out direct coupling of the reactant radical of the polymer end concerned, and the hydroxyl group of an inorganic ultrafine particle front face or combining other reactant radicals with both the reactant radical of a polymer end, or both [either or] of an inorganic ultrafine particle front face using the polymer which has the reactant radical of two or more organic functions of methods of combining a polymer with a reactant radical, and the hydroxyl group of an inorganic ultrafine particle front face. Many classes can be used as a polymer and joint effectiveness is also good at comparatively simple actuation.

[0145] In order that the method of combining a polymer to an inorganic ultrafine particle front face may use the dehydration polycondensation reaction between polymers with the hydroxyl group and the reactant radical on the front face of a particle, in a polymer and its solution, it distributes an inorganic ultrafine particle and is heated above 80 degrees C for 3 hours or more.

[0146] The inorganic ultrafine particle (B) which has a polymerization nature functional group can also be received as a commercial item. as such a commercial item -- Clariant, LTD. of France (Clariant Corp.) -- a trade name -- yes, the product which combined the reactant organic radical which contains reactant radicals, such as an ethylene nature unsaturated bond, a hydroxyl group, and an amino group, among surface-preparation SiO₂ particles supplied as link OG (Highlink OG) series can be illustrated. As a product which has an ethylene nature unsaturated bond, there are some which carried out ether linkage of hydroxyl-group content (meta) acrylate like 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or 2-hydroxypropyl (meta) acrylate to the silanol group of a SiO₂ particle front face more concretely. As a product which has a hydroxyl group, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, polyethylene glycols, glycerol, polyhydric alcohol like trimethylol propane, or the thing that carried out ether linkage of the alkoxysilane is in the silanol group of a SiO₂ particle front face. As a product which has an amino group, there are some which carried out ether linkage of a hydroxyl-group content amine like ethanolamine to the silanol group of a SiO₂ particle front face.

[0147] Thus, the part of the monomer which has a polymerization nature functional group, oligomer, or polymer structure can be introduced into the front face of an inorganic ultrafine particle. In order for an inorganic ultrafine particle (B) to discover sufficient hardening reactivity, it is desirable that the part (it is this polymerization nature functional group itself when the polymerization nature functional group couples directly with the particle front face) which has the polymerization nature functional group introduced per particle partial 100 weight section of an inorganic ultrafine particle (B) and into its front face exists at a rate more than 1 weight section. In addition, the amount of the polymerization nature functional group combined with the inorganic ultrafine particle (B) can be measured by the elemental-analysis method.

[0148] Moreover, as for a part for the induction of the polymerization nature functional group which exists in the front face of an inorganic ultrafine particle (B), it is desirable that number average molecular weight is in the range of 300-20000.

[0149] When an inorganic ultrafine particle (B) has two or more ionizing-radiation hardenability radicals and/or one or more thermosetting polar groups in 1 particle, since crosslinking reaction shows sufficient hardenability, it is desirable.

[0150] When an inorganic ultrafine particle (B) has a polymerization nature functional group, although the blending ratio of coal of the inorganic ultrafine particle concerned is not limited especially as long as the fluorine component (b) is substantially blended into the coating constituent, it can be adjusted to the solid content whole quantity containing the component of the binder system containing a fluorine component, an inorganic ultrafine particle, and others in 0.1 - 99.5% of the weight of the large range. Here, the solid content of a coating constituent is all components other than a solvent, and a liquefied monomer and oligomer are also contained in solid content.

[0151] Since not only a binder component but an inorganic ultrafine particle forms covalent bond when an inorganic ultrafine

particle (B) has a polymerization nature functional group, and stiffening the coating constituent of this invention, even if it blends an inorganic ultrafine particle so much, a paint film cannot become weak easily and can maintain membrane formation nature. [0152] Even when it is little, the effectiveness which does not carry out **** small deer effect at all and which tightens a paint film is fully acquired by refractive-index fall operation of a fluorine component, but the inorganic ultrafine particle in a coating constituent (B) can be blended comparatively so much if needed, when the tightening effectiveness is inadequate. Moreover, since a micro void comes to be formed into a paint film, the refractive index of a paint film instead falls according to an operation of the micro void concerned and the refractive index of air is approached although the fluorine component in a coating constituent is diluted and the refractive-index fall operation by the fluorine component decreases if the blending ratio of coal of an inorganic ultrafine particle becomes large, a low refractive index is obtained by coordination of a fluorine component and a micro void.

[0153] To the solid content whole quantity, in 50 or less % of the weight of the range, a micro void is not usually formed into a paint film, but the blending ratio of coal of the inorganic ultrafine particle in a coating constituent can mainly make the refractive index of a paint film low according to an operation of a fluorine component. If the blending ratio of coal of the inorganic ultrafine particle in a coating constituent exceeds 50 % of the weight to the solid content whole quantity, although based also on the presentation of a coating constituent, a micro void comes to be formed into a paint film, and the refractive index of a paint film can be made low according to an operation of both a fluorine component and a micro void. Although the operation of a fluorine component will remain if the blending ratio of coal of the inorganic ultrafine particle in a coating constituent becomes 75% of the weight or more to the solid content whole quantity, a refractive-index fall operation of a micro void becomes strong relatively. [0154] Thus, although a refractive-index fall operation of the paint film by the fluorine component will decrease if the blending ratio of coal of the inorganic ultrafine particle in a coating constituent becomes high, the fluorine component concerned contributes to the refractive-index fall of a paint film, and is unchanging for an inorganic ultrafine particle preventing the fall of the degree of hardness of the paint film by the fluorine component, and reinforcement.

[0155] As an indispensable component, although the coating constituent concerning this invention contains the above-mentioned fluorine component (a) and the above-mentioned inorganic ultrafine particle (B), it may blend further the solvent for preparing in the coating liquid other than binder components other than a fluorine component (a) which was described above, a polymerization initiator, a curing agent, a cross linking agent, an ultraviolet-rays cutoff agent, an ultraviolet ray absorbent, a surface control agent (leveling agent), or other components if needed.

[0156] A polymerization initiator is not necessarily required in this invention. However, the ionizing-radiation hardenability radical of a fluorine component (a), an inorganic ultrafine particle (B), and other binder components that are arbitration components may be unable to produce a direct polymerization reaction easily due to an ionizing-radiation exposure. In such a case, it is desirable to use a suitable initiator according to the reaction format of a binder component and an inorganic ultrafine particle.

[0157] For example, when a fluorine component (a) has the ethylene nature unsaturated bond which is an ionizing-radiation hardenability radical, an optical radical polymerization initiator is used. As an optical radical polymerization initiator, acetophenones, benzophenones, ketals, anthraquinone, thioxan tons, an azo compound, a peroxide, 2, 3-dialkyl dione compounds, disulfide compounds, thiuram compounds, a fluoro amine compound, etc. are used, for example. More specifically 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone, 2 - Methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON, Benzyl dimethyl ketone, 1-(4-dodecyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, a benzophenone, etc. can be illustrated. The 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone among these, and 2 - Since small quantity also starts and promotes the polymerization reaction by the exposure of ionizing radiation, methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON is preferably used in this invention. These are independent or either can be used for them combining both. These exist also in a commercial item, for example, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone can come to hand from tibia speciality KEMIKARUZU, Inc. by the trade name of IRUGAKYUA 184 (Irgacure 184).

[0158] In using an optical radical polymerization initiator, it usually blends an optical radical polymerization initiator at a rate of 3 - 15 weight section to a total of 100 weight sections of the binder component which makes a fluorine component a subject.

[0159] A curing agent is blended in order to promote the heat-curing reaction of the thermosetting polar group of a fluorine component (b) and other binder components which are arbitration components. When a thermosetting polar group is a hydroxyl group, the compound which has the hydrolysis nature machine which usually generates a hydroxyl group as a curing agent by hydrolysis of the compound which has basic groups, such as a methylol melamine, a metal alkoxide, etc. is used.

[0160] Although an amine, nitril, an amide, and an isocyanate radical are used preferably and an alkoxy group is preferably used as a hydrolysis nature machine as a basic group, especially in the case of the latter, affinity with a hydroxyl group is at best especially desirable, and the aluminium compound expressed with the following type (4) and its derivative are used.

[0161] AIR3 ... (4)

(Among the formula, even if R is the same, you may differ, and as for four or less alkyl, alkoxy ** allyloxy or those with hydroxy **, and these radicals, all or a part may be preferably replaced by the chelate ligand the halogen and ten or less carbon number.) The compound expressed with the above-mentioned formula (4) can be selected from an aluminium compound, the oligomer guided from there and/or a complex, or inorganic or the aluminum salt of an organic acid. Specifically, aluminum-sec-butoxide, aluminum-iso-propoxide and its acetylacetone, an ethyl acetoacetate, alkanolamines, glycols, a complex with those derivatives, etc. can be mentioned.

[0162] Moreover, when the thermosetting polar group of a fluorine component (a) or other binder components is an epoxy group, a multiple-valued carboxylic anhydride or a multiple-valued carboxylic acid is usually used as a curing agent into a coating constituent.

[0163] As an example of a multiple-valued carboxylic anhydride, phthalic anhydride, itaconic acid anhydride, A succinic anhydride, an anhydrous citraconic acid, an anhydrous dodecenyl succinic acid, anhydrous tricarballic acid, A maleic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, an anhydrous dimethyl tetrahydrophthal acid, Aliphatic series or alicycle group dicarboxylic acid anhydrides, such as anhydrous himic acid and an anhydrous NAJIN acid; 1, 2, 3, 4-butane tetracarboxylic dianhydride, Aliphatic series multiple-valued carboxylic-acid 2 anhydrides, such as cyclopentane tetracarboxylic dianhydride; Pyromellitic dianhydride, Aromatic series multiple-valued carboxylic anhydrides, such as trimellitic anhydride and anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid; Ethylene glycol bis(trimellitate), Ester group content acid anhydrides, such as glycerin tris(trimellitate), can

be mentioned, and an aromatic series multiple-valued carboxylic anhydride can be mentioned especially preferably. Moreover, the epoxy resin curing agent which consists of a commercial carboxylic anhydride can also be used suitably.

[0164] moreover, as an example of the multiple-valued carboxylic acid used for this invention A succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, butane tetracarboxylic acid, a maleic acid, Aliphatic series multiple-valued carboxylic acids, such as an itaconic acid; Hexahydrophthalic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, Aliphatic series multiple-valued carboxylic acids, such as 1, 2, 4-cyclohexane tricarboxylic acid, and cyclopentane tetracarboxylic acid, And a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, Aromatic series multiple-valued carboxylic acids, such as 1, 4, 5, 8-naphthalene tetracarboxylic acid, and benzophenone tetracarboxylic acid, can be mentioned, and an aromatic series multiple-valued carboxylic acid can be mentioned preferably.

[0165] In using a curing agent, it usually blends a curing agent at a rate of the 0.05 - 30.0 weight section to a total of 100 weight sections of the binder component which makes a fluorine component a subject.

[0166] A cross linking agent is a component for promoting the crosslinking reaction of inorganic ultrafine particles (B) between the molecules of the binder component containing a fluorine component (a), and a binder component and an inorganic ultrafine particle (B). For example, when the thermosetting polar group of a fluorine component (a) is a hydroxyl group, the aluminum chelate mentioned above is used preferably.

[0167] Since it may function also as a liquefied medium for the fluorine content monomer concerned and/or oligomer to prepare in coating liquid when using a fluorine content monomer and/or oligomer liquefied as a fluorine component comparatively so much, even if it does not use a solvent, the formed element of a coating constituent may be dissolved, distributed or diluted, and it may be able to prepare in the condition of coating liquid. Therefore, although a solvent is not necessarily required in this invention, dissolution distribution of the formed element is carried out, concentration is adjusted, and in order to prepare coating liquid excellent in coating fitness, a solvent is used in many cases.

[0168] Especially the solvent used in order to carry out dissolution distribution of the formed element of the coating constituent of this invention is not restricted, but can use aromatic hydrocarbon [, such as ester; halogenated hydrocarbon; toluene, such as ketones; ethyl acetate, such as alcohols; methyl ethyl ketones, such as various organic solvents for example, isopropyl alcohol, a methanol, and ethanol, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, and butyl acetate, and a xylene]; or such mixture.

[0169] In this invention, it is desirable to use the organic solvent of a ketone system. If the coating constituent concerning this invention is prepared using ketones, since it can apply to homogeneity thinly easily on a base material front face, and the vapor rate of a solvent will be moderate and it will be hard to cause the drying mark after coating, the large area paint film of uniform thinness can be obtained easily.

[0170] In order to give the function as an anti glare layer to the rebound ace court layer which is supporters of the antireflection film, the front face of the rebound ace court layer concerned is formed in detailed irregularity, on it, the coating constituent applied to this invention, without minding through a medium refractive index layer or a high refractive-index layer may be applied, and a low refractive-index layer may be formed. If the coating constituent concerning this invention is prepared using ketones, coating can be carried out to homogeneity also on the front face of such detailed irregularity, and coating unevenness can be prevented.

[0171] What contains other solvents and has not lost the property as a ketone solvent with the partially aromatic solvent which consists of an independent solvent and two sorts or more of ketones which consist of one sort of ketones as ketones and one sort, or two sorts or more of ketones can be used. Preferably, the ketones of a solvent occupied by one sort or two sorts or more of ketones especially in 80 % of the weight or more are used 70% of the weight or more.

[0172] Moreover, the amount of a solvent is suitably adjusted so that it may become the concentration which can dissolve each component in homogeneity, can distribute, and does not cause condensation at the time of the preservation after preparation, and is not past [rarefaction] at the time of coating. It is desirable to dilute to the concentration which lessened the amount of the solvent used within limits with which this condition is filled, prepared the high-concentration coating constituent, saved in the condition of not taking capacity, took out a part for the need at the time of use, and was suitable for the coating activity. In this invention, when the total quantity of solid content and a solvent is made into the 100 weight sections, to total solids 0.5 - 50 weight sections, still more preferably, the 50 - 95.5 weight section and by using a solvent at a rate of 70 - 90 weight section to total solids 10 - 30 weight sections, it excels especially in distributed stability and the coating constituent suitable for a mothball is obtained in a solvent.

[0173] What is necessary is just to carry out distributed processing according to the general method of preparation of coating liquid, in order to prepare the coating constituent applied to this invention using each above-mentioned component. For example, a coating constituent is obtained by mixing each indispensable component and each request component in order of arbitration, feeding media, such as a bead, into the obtained mixture, and carrying out distributed processing appropriately with a paint shaker, a bead mill, etc.

[0174] In this way, the obtained coating constituent consists of one sort or two sorts or more of binder components containing the fluorine component (a) which has at least both the functional group hardened by ionizing radiation, and both [one side or] which heat-harden in the (A) molecule. It is possible to make it distribute with the gestalt of colloid in the liquefied medium for preparing in the binder system containing both the functional group hardened by ionizing radiation as a whole and the polar group which heat-hardens, and (B) coating liquid, and it comes to contain the inorganic ultrafine particle of submicron order.

[0175] Although the inorganic ultrafine particle does not need to be distributing to colloid at the time of the high concentration for preservation, this coating constituent is distributed to homogeneity with the gestalt of colloid in coating liquid, when the quantity of the amount of a solvent or a liquefied fluorine content monomer, and/or oligomer is increased and it is adjusted to the last concentration in which coating is possible.

[0176] While containing the binder system (A) which contains a fluorine component (a) by adjusting the coating constituent concerning this invention to the last concentration in which coating is possible, the liquefied coating constituent which an inorganic ultrafine particle (B) comes to distribute to colloid is obtained.

[0177] This liquefied coating constituent both takes the gestalt which the binder system (A) which contains a fluorine component (a) in the solvent concerned is dissolving or distributing and which the inorganic ultrafine particle (B) of submicron order comes to distribute to colloid, when using a solvent as a liquefied medium.

[0178] Moreover, in not using a solvent using a fluorine content monomer and/or oligomer liquefied as a binder component, it takes the gestalt which the inorganic ultrafine particle (B) of submicron order comes to distribute at colloid in the liquefied medium which consists of the fluorine content monomer and/or oligomer which are the binder component concerned.

[0179] In order to give sufficient adhesion for a coating constituent to the front face of a coating-ed object, when the total amount of an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group is made into 100-mol % for the amount of the thermosetting polar group which adjusts the amount of the binder component which has the fluorine component (a) and the other polar group which have a polar group, and exists in a coating constituent, it is desirable to consider as 5 - 80-mol %. If the amount increases too much, since adhesion improves so that there are many amounts of the thermosetting polar group which exists in a coating constituent, but the amount of the ionizing-radiation hardenability radical contained in a coating constituent will decrease relatively, it becomes impossible to expect, it becomes impossible high-speed to harden according to ionizing-radiation hardening, and un-arranging [that productivity falls] produces improvement in the degree of hardness of a paint film, and reinforcement. Moreover, when there are too many amounts of a thermosetting polar group, as a result of forming many hydrogen bond of a binder component and an inorganic ultrafine particle in the coating liquid of a coating constituent, there is a possibility of causing gelation.

[0180] This coating constituent can be applied on base materials, such as a base material, by various approaches, such as a spin coat method, a dip method, a spray method, the slide coat method, the bar coat method, the roll coater method, the meniscus coating-machine method, a flexographic printing method, screen printing, and the bead coating-machine method.

[0181] Especially the base material that applies the coating constituent of this invention is not restricted. As a desirable base material, the film formed by various resin, such as a glass plate; triacetate cellulose (TAC), polyethylene terephthalate (PET), diacetyl cellulose, an acetate-butylate cellulose, polyether sulphone, and acrylic resin; polyurethane system resin; polyester; polycarbonate; polysulfone; polyether; trimethyl pentene; polyether ketone; (meta) acrylonitrile, can be illustrated, for example. The thickness of a base material is usually 25 micrometers - about 1000 micrometers, and is 50 micrometers - 190 micrometers preferably.

[0182] The coating liquid of a coating constituent is applied to the front face of coating-ed objects, such as a base material, through other layers, such as a direct or rebound ace court layer and an anti-glare layer of light transmission nature, and the paint film which was excellent in the adhesion over a coating-ed body surface with an operation of the polar group which has thermosetting is obtained by making it dry.

[0183] Moreover, the coating constituent applied to this invention in the case of this spreading is excellent in coating fitness, and since it can apply to homogeneity widely thinly easily, it can form a uniform large area thin film in the front face of a coating-ed object. If ketones are used especially, a vapor rate is moderate, and since it is hard to produce the drying mark of a paint film, it is easy to form especially a uniform large area thin film.

[0184] If heating means, such as oven, are used if needed, the obtained paint film is dried and ionizing radiation is irradiated, the paint film which hardens according to an operation of an ionizing-radiation hardenability radical, a refractive index is very low, and has the degree of hardness and reinforcement which can be equal to practical use, and was excellent also in transparency will be obtained. When an inorganic ultrafine particle (B) has an ionizing-radiation hardenability radical, and irradiating ionizing radiation at a paint film, a fluorine component (A) and an inorganic ultrafine particle (B) form covalent bond, and a paint film becomes still firmer.

[0185] In this invention, although it is not indispensable to carry out heat curing of the paint film of a coating constituent, since a thermosetting polar group also forms a crosslinking bond through direct or a curing agent by heating a paint film beyond predetermined temperature, a degree of hardness and reinforcement can be further raised by carrying out heat curing of the paint film. Since a fluorine component (A) and an inorganic ultrafine particle (B) carry out covalent bond to heat-curing reaction time when an inorganic ultrafine particle (B) has a thermosetting polar group like a fluorine component, a paint film becomes still firmer.

[0186] In addition, preferably, when [of the fluorine component in a coating constituent (A), or an inorganic ultrafine particle (B)] both have an ionizing-radiation hardenability radical or two thermosetting polar groups or more, at least on the other hand, fluorine content polymers, inorganic ultrafine particles, and a fluorine content polymer and the paint film which has the structure of cross linkage among both inorganic ultrafine particles are formed by stiffening a paint film.

[0187] Thus, preferably, the fluorine non-component added to a fluorine component or coincidence and the inorganic ultrafine particle have the structure which carried out covalent bond, and the obtained paint film contains other components if needed further, although homogeneity comes to mix the inorganic ultrafine particle of submicron order in the hardening binder containing a fluorine.

[0188] Since sufficient film degree of hardness and film reinforcement are given when the hardened binder is tightened by the cohesive force and hardness of an inorganic ultrafine particle (B), this paint film has the degree of hardness and reinforcement which can be borne practically, even when the fluorine content of a binder is high. When the binder and the inorganic ultrafine particle which have been hardened carry out covalent bond, a film degree of hardness and film reinforcement improve further. Especially when the binder of a paint film forms the structure of cross linkage and the inorganic ultrafine particle also forms the structure of cross linkage with the binder of a paint film preferably, since many physical properties, such as a film degree of hardness, film reinforcement, and endurance, are excellent, it is desirable. Furthermore, since the size of a metallic-oxide particle is submicron order, it excels also in the transparency of a paint film.

[0189] The paint film obtained by this invention contains the fluorine so much, its refractive index is very low, and it has the degree of hardness and reinforcement which can be equal to practical use, and is excellent also in transparency, can be used as an optical thin film of various applications, and can be especially used suitably as a low refractive-index layer of an antireflection film.

[0190] According to this invention, while the refractive index of a paint film is 1.45 or less, or though the number of the fluorine atoms contained in a paint film is the number of the carbon atoms contained in the paint film concerned, and more than tales doses, the paint film which has a sufficient degree of hardness and reinforcement is obtained. In addition, the atomic number of the fluorine in a paint film and each carbon can be measured by the elemental-analysis method.

[0191] When the paint film whose thickness is 0.05-0.3 micrometers is formed through direct or other layers on a base material

according to this invention, it can control so that the Hayes value which adjusts a refractive index or less to 1.45, and is specified to JIS-K 7361-1 may not be different from the Hayes value of only said base material or a difference with the Hayes value of only said base material may become less than 0.1%.

[0192] Moreover, when the paint film whose thickness is 0.05-0.3 micrometers is formed through direct or other layers on a base material according to this invention The load value change of Hayes is accepted to be by adjusting a refractive index or less to 1.45, and grinding a film front face 20 times using #0000 No. of steel wool can be set to 1kg or more. The paint film which has a very low refractive index, high transparency, the degree of hardness that can be borne practically, and reinforcement is obtained.

[0193] When the paint film whose thickness is 0.05-0.3 micrometers is formed through direct or other layers on a base material according to this invention, a refractive index moreover, or less by 1.45 And change of Hayes before and after grinding a film front face against 200g load 20 times using #0000 No. of steel wool can be made into 5% or less, and the paint film which has a very low refractive index, high transparency, the degree of hardness that can be borne practically, and reinforcement is obtained.

[0194] Next, the example of the antireflection film which applied the paint film concerning this invention is explained. The paint film concerning this invention can be used for forming one layer in the monolayer mold which comes further to carry out the laminating of the layer (light transmission layer) from which a refractive index differs mutually above, or a multilayer mold antireflection film, when it has light transmission nature and it carries out a laminating more than a bilayer, especially, is suitable as a low refractive-index layer, and is used for forming the outermost layer of an antireflection film. In addition, in this invention, a layer with the highest refractive index is called a high refractive-index layer in a multilayer mold antireflection film, a layer with the lowest refractive index is called a low refractive-index layer, and the layer which has the other in-between refractive index is called a medium refractive index layer.

[0195] When having prepared only one layer of paint films concerning this invention in the field covered with an antireflection film, for example, the screen of an image display device, also has exactly the good balance of the refractive index of the covering surface itself, and the refractive index of a paint film concerning this invention, the acid-resisting effectiveness is acquired. Therefore, the paint film concerning this invention may function effectively also as an antireflection film of a monolayer.

[0196] Especially the paint film concerning this invention is used suitable to form [of the multilayer mold antireflection film which covers the screen of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD), a cathode-ray tube indicating equipment (CRT), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD),] much more especially a low refractive-index layer at least.

[0197] Drawing 1 shows typically the cross section of an example (101) of the liquid crystal display which covered the screen with the multilayer mold antireflection film which contained the paint film concerning this invention as a light transmission layer. a liquid crystal display 101 -- the whole surface of the glass substrate 1 by the side of the screen -- the picture element part 2 (2R -) of RGB The color filter 4 which comes to form 2G, 2B, and the black matrix layer 3 is prepared. Form the transparent electrode layer 5 on the picture element part 2 of the color filter concerned, and the transparent electrode layer 7 is formed in the whole surface of the glass substrate 6 by the side of a back light. As the transparent electrode layer 5 and seven comrades face the glass substrate and color filter by the side of a back light each other, vacate and a predetermined gap is made to counter. A perimeter is pasted up by the sealant 8, liquid crystal L is enclosed with a gap, the orientation film 9 is formed in the external surface of the glass substrate 6 by the side of a tooth back, the polarization film 10 is stuck on the external surface of the glass substrate 1 by the side of the screen, and the back light unit 11 is arranged back.

[0198] Drawing 2 shows typically the cross section of the polarization film 10 stuck on the external surface of the glass substrate 1 by the side of the screen. The polarization film 10 by the side of the screen covers both sides of the polarizing element 12 which consists of polyvinyl alcohol (PVA) etc. with the protection films 13 and 14 which consist of triacetyl cellulose (TAC) etc., forms the adhesives layer 15 in the rear-face side, carries out sequential formation of the rebound ace court layer 16 and the multilayer mold antireflection film 17 at the appreciation side, and is stuck on the glass substrate 1 by the side of the screen through the adhesives layer 15.

[0199] In order to diffuse the light injected from the interior like a liquid crystal display here and to reduce dazzle, the rebound ace court layer 16 is good also as an anti-glare layer (anti glare layer) which formed the front face of the rebound ace court layer concerned in the shape of toothing, or the rebound ace court layer concerned was made to distribute inorganic and an organic filler, and gave the shape of toothing to the front face. Moreover, the rebound ace court layer 16 is good also as a layer with internal diffusion nature by distributing organic and an inorganic filler. A rebound ace court layer may be constituted from a multilayer more than a bilayer, and can be used, combining said rebound ace court layer suitably.

[0200] The part of the multilayer mold antireflection film 17 has the three-tiered structure to which the laminating of a medium refractive index layer 18, the high refractive-index layer 19, and the low refractive-index layer 20 was carried out one by one toward the appreciation side from the back light side. The multilayer mold antireflection film 17 may be the two-layer structure where the laminating of the high refractive-index layer 19 or a medium refractive index layer 18, and the low refractive-index layer 20 was carried out one by one. In addition, when the front face of the rebound ace court layer 16 is formed in the shape of toothing, the multilayer mold antireflection film 17 formed on it also becomes toothing-like like illustration. Moreover, the high refractive-index layer 19 and a medium refractive index layer 18 have rebound ace court nature, and may serve as a rebound ace court layer.

[0201] The low refractive-index layer 20 is the paint film which applied the coating constituent concerning this invention, was made to dry and carry out photo-curing and was formed on the high refractive-index layer 19, and 1.46 or less, a refractive index can be preferably made or less into 1.41, and it can lower it to about 1.20. Moreover, a medium refractive index layer 18 and the high refractive-index layer 19 can be used as the vacuum evaporatio film of titanium oxide or an inorganic oxide with a high refractive index like a zirconium dioxide formed with vacuum deposition, such as chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD), or can be used as the paint film which distributed the inorganic oxide particle with a high refractive index like titanium oxide, and a with a refractive indexes of 1.65 or more light transmission layer is used for the light transmission layer of the range of refractive indexes 1.46-1.80, and the high refractive-index layer 19 by the medium refractive index layer 18.

[0202] Furthermore, when antistatic nature or electrostatic nature needs to be given, a conductive layer may be prepared on a base material film, and a conductive particle may be made to contain in a rebound ace court layer, and the same property can be acquired also by using what has conductivity for the inorganic oxide particle with the refractive index high further again which a

medium refractive index layer and a high refractive-index layer are made to distribute itself. Furthermore, the layer of one of the above which has conductivity may be combined two or more sorts.

[0203] According to an operation of this antireflection film, since the reflection factor of the light irradiated from the external light source decreases, reflected [a scene or a fluorescent light] decreases and the visibility of a display improves. Moreover, according to the light-scattering effectiveness by the irregularity of the rebound ace court layer 16, the reflected light of outdoor daylight mitigates and the visibility of a display improves further that it is in the condition of outdoor daylight being reflected in a display front face, or shining dazzlingly.

[0204] In the case of a liquid crystal display 101, the medium refractive index layer 18 which adjusted the refractive index in 1.46-1.80 to the layered product which consists of a polarizing element 12 and protection films 13 and 14, and the high refractive-index layer 19 which adjusted the refractive index or more to 1.65 can be formed, the coating constituent further applied to this invention can be applied to it, and the low refractive-index layer 20 can be formed. And the polarization film 10 containing an antireflection film 17 can be stuck on the glass substrate 1 by the side of appreciation through the adhesives layer 15.

[0205] On the other hand, since an orientation plate is not stuck on the screen of CRT, it is necessary to prepare an antireflection film directly. However, a complicated activity applies the coating constituent concerning this invention to the screen of CRT. In such a case, since the antireflection film will be formed if the acid-resisting film containing the paint film concerning this invention is produced and it is stuck on the screen, it is not necessary to apply the coating constituent concerning this invention to the screen.

[0206] Direct or other layers. [which have light transmission nature] [of a base material film] [the whole surface or] The laminating of the light transmission layer in which it has light transmission nature and the refractive index was adjusted is carried out further above. An acid-resisting film is obtained by considering as the combination which carried out the laminating of two or more kinds of light transmission layers from which a refractive index differs mutually, in carrying out a laminating more than a bilayer, and forming at least one of the light transmission layers concerned by the paint film concerning this invention. A base material film and a light transmission layer need to have the light transmission nature of extent which can be used as an ingredient of an acid-resisting film, and its thing near transparence as much as possible is desirable.

[0207] Drawing 3 shows typically the cross section of an example (102) of the acid-resisting film containing the paint film concerning this invention. The acid-resisting film 102 forms the high refractive-index layer 22, further, applies the coating constituent concerning this invention on the high refractive-index layer concerned, and forms the low refractive-index layer 23 in the whole surface side of the base material film 21 which has light transmission nature. In this example, the light transmission layer from which a refractive index differs mutually may prepare three or more layers of light transmission layers only for the bilayer of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer but. In that case, not only a low refractive-index layer but a medium refractive index layer can apply and form the coating constituent concerning this invention.

[0208]
[Example] ((A) Example)

(Example A1: Preparation of a coating constituent) The coating constituent which combined a fluorine content polymer with a thermosetting polar group and the fluorine non-containing polyfunctional acrylate having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group was prepared.

[0209] In the trade name OPUSUTA JN7217 (product made from JIEI S R; solid content 3 % of the weight; refractive-index 1.40; JS-1 solution) 10.0 weight section which is a hydroxyl-group content heat-curing mold fluorine content polymer After dissolving the pentaerythritol thoria chestnut rate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 0.1 weight section, Add the colloidal silica (product made from trade name MIBK-ST; Nissan Chemistry; 10nm; methyl-isobutyl-ketone solution of 30 % of the weight [of solid content]; diameters of primary particle) 0.67 weight section, and it mixes. Furthermore, the trade name ALCH-TR (product made from Kawaken Fine chemicals) 0.02 weight section was dissolved as a photopolymerization initiator as the trade name IRUGA cure 184 (product made from tiba speciality KEMIKARUZU) 0.02 weight section, and a curing agent for thermal polymerization, and the coating constituent was obtained. The weight ratio of a binder component and colloidal silica was 2:1.

[0210] (Example A2: Preparation of a coating constituent) The coating constituent which combined a fluorine content polymer with an ionizing-radiation hardenability radical and the fluorine non-containing polyfunctional acrylate having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group was prepared.

[0211] In the trade name OPUSUTA JM5010 (; made from JIEI S R 10 % of the weight of solid content; refractive-index 1.41; methyl-ethyl-ketone solution) 10.0 weight section which is an ionizing-radiation hardening mold fluorine component After dissolving the pentaerythritol thoria chestnut rate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 0.2 weight section, Add the colloidal silica (product made from trade name MIBK-ST; Nissan Chemistry; 10nm; methyl-isobutyl-ketone solution of 30 % of the weight [of solid content]; diameters of primary particle) 2 weight section, and it mixes. Furthermore, the trade name IRUGA cure 184 (product made from tiba speciality KEMIKARUZU) 0.06 weight section was dissolved as a photopolymerization initiator, and the coating constituent was obtained. The weight ratio of a binder component and colloidal silica was 2:1.

[0212] (Example A3: Preparation of a coating constituent) The coating constituent which combined the fluorine content polymer having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group and the fluorine non-containing polyfunctional acrylate having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group was prepared.

[0213] (A3 -1) The 10-% of the weight trichlorofluoroethane solution 50 weight section of synthetic $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ of a fluorine polymer is put into the glassware furnished with a cooling pipe, and it is AZOBISO isobutyronitrile of an initiator. The 0.2 weight sections were dissolved, it stirred at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 24 hours, and the polymerization reaction was performed. Reduced pressure distilling off of the low-boiling point object was carried out 24 hours after, and transparent and colorless polymer 4.5g was obtained.

[0214] To the solution (solid content: 10 % of the weight) 30 weight section obtained by dissolving the obtained polymer in a tetrahydrofuran, it is 2-methacryloyloxy-ethyl isocyanate. The 0.8 weight sections were added and the methacryloyl radical was introduced into some hydroxyl groups of a polymer by making it react at a room temperature for 3 hours.

[0215] The unreacted object was removed by washing a reaction solution by the hexane 3 hours after, and the fluorine content polymer having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group was obtained. The number average molecular weight of the polystyrene conversion by the GCP method of this polymer was about 30,000.

[0216] (A3 -2) in the 10-% of the weight methyl-isobutyl-ketone solution 10 weight section of the preparation profit **** above-mentioned fluorine content polymer of a coating constituent After dissolving the pentaerythritol thoria chestnut rate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 0.2 weight section, Add the colloidal silica (product made from trade name MIBK-ST; Nissan Chemistry; 10nm; methyl-isobutyl-ketone solution of 30 % of the weight [of solid content]; diameters of primary particle) 2 weight section, and it mixes. Furthermore, the trade name IRUGA cure 184 (product made from tibia speciality KEMIKARUZU) 0.06 weight section was dissolved as a photopolymerization initiator, and the coating constituent was obtained. The weight ratio of a binder component and colloidal silica was 2:1.

[0217] (The example A1 of a comparison: Preparation of a coating constituent) Except for having not added colloidal silica, the coating constituent was obtained in the same presentation and same procedure as an example A1.

[0218] (The example A2 of a comparison: Preparation of a coating constituent) Except for having not added colloidal silica, the coating constituent was obtained in the same presentation and same procedure as an example A2.

[0219] (Example A3 of a comparison: Preparation of a coating constituent) In the example A1, the coating constituent was obtained like the example A1 instead of colloidal silica except for having used the dispersing element of the silica ultrafine particle (trade name Aerosil R971, product made from Japanese Aerosil) 0.2 weight section of non-colloid. Although the paint film was formed using the obtained coating constituent, since a transparent paint film was not obtained by condensation of a pigment, measurement of the refractive index mentioned later, a reflection factor, and others was not completed.

[0220] (Example A4: Production of a monolayer mold antireflection film)

(A4 -1) On the formation triacetyl cellulose base material of a transparence rebound ace court layer, applied the coating liquid for rebound ace courts (A4 -1) which consists of the following presentations by the bar coating machine, and used H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the exposure of 300mJ (s) after drying a solvent, the transparence rebound ace court layer of 4 micrometers of thickness was formed, and rebound ace court base material A4 -1 was obtained.

The coating liquid for < rebound ace courts (A4 -1) > and pentaerythritol tetraacrylate: -- the 20.0 weight sections and photopolymerization initiator (trade name IRUGA cure 184; product made from tibia speciality KEMIKARUZU): -- the 1.0 weight sections and methyl-isobutyl-ketone: -- 80 weight sections (A4 -2) On the formation triacetyl cellulose base material of an anti-dazzle property grant rebound ace court layer The coating liquid for rebound ace courts (A4 -2) which consists of the following presentations is applied by the bar coating machine. Used H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the exposure of 300mJ(s) after drying a solvent, the transparence rebound ace court layer of 4 micrometers of thickness was formed, and anti-dazzle property grant rebound ace court base material A4 -2 was obtained.

The coating liquid for < rebound ace courts (A4 -2) > and pentaerythritol tetraacrylate: -- the 30.0 weight sections and cellulose-acetate-propionate: -- the 0.4 weight sections and polystyrene-beads paste (trade name SX-130, Soken Chemical & Engineering make): -- the 10.0 weight sections and a photopolymerization initiator :1.0 weight section and methyl isobutyl ketone : (Trade name IRUGA cure 184; product made from tibia speciality KEMIKARUZU) The formation examples A1 and A2 of a 72.0 weight sections (A4 -3) low refractive-index layer, A3 and the examples A1 and A2 of a comparison, and the coating constituent of A3 It applies by the bar coating machine on the rebound ace court layer of rebound ace court base material A4 -1 produced at said process, and A4 -2. After drying a solvent, after using H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source and making it harden with the exposure of 300mJ(s), acid-resisting film A4-3a and A4-3b in which it heated at 80 degrees C for 1 hour, the low refractive-index layer was formed in, and the antireflection film was formed were obtained. When a reflection factor was measured with a spectrophotometer (Shimadzu Corp. make), the thickness of the low refractive-index layer concerned was set up so that the minimum reflection factor might come near 550nm.

[0221] (Example A5: Production of the monolayer mold antireflection film) The example A1 thru/or the coating constituent of A3 were applied on the rebound ace court layer of said rebound ace court base material A4 -1 and A4 -2, and it was made to harden by performing UV irradiation after desiccation by the same technique as above-mentioned example A4. Then, acid-resisting film A5-3a and A5-3b in which the low refractive-index layer was formed in by the same technique as example A4, and the antireflection film was formed were obtained except having not given heat hardening.

[0222] (The evaluation approach) Each evaluation shown below was performed. An evaluation result is shown in the 1st table and the 2nd table.

[0223] (1) The refractive-index examples A1 and A2 of a paint film, A3 and the examples A1 and A2 of a comparison, and the coating constituent of A3 were applied by the spin coater on the silicon wafer, after drying a solvent, after using H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source and making it harden with the exposure of 500mJ (s), it heated at 80 degrees C for 1 hour, and the paint film of 0.1 micrometers of thickness was obtained. the refractive index of this paint film -- a spectrum -- it measured on the wavelength of 633nm of helium ion laser light using the ellipsometer (UVISEL; product made from JOBANIBON).

[0224] (2) The ratio of the fluorine atomic number in a paint film, and a carbon atomic number (F/C ratio)

Britain VG By the elemental-analysis method using X-ray-photoelectron-spectroscopy equipment ESCALAB 220 i-XL made from Scientific, the ratio of the fluorine atom (F) in the paint film obtained above (1) by the following Measuring conditions and a carbon atom (C) was measured.

<A setup of equipment>, and X line source: aluminum Kalpha (monochrome ratio)

- X-ray output : 200W (10kV, 20mA)

- Use lens : Large Area XL and electrification neutralization: An electronic neutralization gun, +4V, neutralization auxiliary mask use (aluminum conductivity tape)

- Whenever [photoelectron deoutlet angle] : 90 degrees (sample normal)

- measurement indoor degree of vacuum: -- about -- 3.0x10⁻⁷Pa and sample surface cleaning: -- Ar⁺ The ion etching <Measuring condition> narrow scan spectral method was used.

a) C 1 s orbit and a measurement energy range: 275-295eV (the range of comprehensive energy)

- number of point of measurement: -- 201 point and step size: -- 0.10eV and count of scan: -- 7 times and pass energy: -- 20eVbF 1 s orbit and measurement energy range: -- 675-695eV (the range of comprehensive energy)

- number of point of measurement: -- 201 point and step size: -- 0.10eV and count of scan: -- 5 times and pass energy: -- the intensity ratio of F and C contained in the decision > measuring range of 20 eV<F/C ratio determined the F/C ratio.

[0225] (3) The reflection factor of reflection factor acid-resisting film A4-3a and A4-3b was measured with the spectrophotometer (Shimadzu Corp. make).

[0226] (4) Hayes of Hayes acid-resisting film A4-3a and A4-3b was measured with the turbidity meter (NDH2000; Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make).

[0227] (5) The load value film degree-of-hardness acid-resisting film A4-3a and A4-3b, and when it grinds the front face of acid-resisting film A5-3a and A5-3b against 200-1kg load 20 times using #0000 No. of steel wool further and Hayes changes was detected.

[0228]

[Table 1]

第 1 表

使用組成物	屈折率	F/C比	反射防止フィルム A 4-3 a			反射防止フィルム A 4-3 b		
			反射率	ヘイズ	膜硬度	反射率	ヘイズ	膜硬度
実施例 A 1	1.43	1.5	1.5	1.3	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
実施例 A 2	1.43	1.3	1.5	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
実施例 A 3	1.45	1.2	1.7	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
比較例 A 1	1.41	1.5	1.3	1.3	300 g	1.0	18.3	300 g
比較例 A 2	1.42	1.3	1.4	1.3	300 g	1.1	19.0	300 g
比較例 A 3	—	—	—	—	—	—	—	—

[0229]

[Table 2]

第 2 表

使用組成物	反射防止フィルム A 5-3 a	反射防止フィルム A 5-3 b
	膜硬度	膜硬度
実施例 A 1	800 g	800 g
実施例 A 2	800 g	800 g
実施例 A 3	500 g	500 g

[0230] ((B) Example)

(Example B1: Preparation of a coating constituent) The coating constituent which combined with a fluorine content polymer with an ionizing-radiation hardenability radical and the fluorine non-containing polyfunctional acrylate having an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group the colloidal silica which has a polymerization nature machine was prepared.

[0231] In the trade name OPUSUTA JM5010 (; made from JIEI S R 10 % of the weight of solid content; refractive-index 1.41; methyl-isobutyl-ketone solution) 10.0 weight section which is an ionizing-radiation hardening mold fluorine content polymer After dissolving the pentaerythritol thoria chestnut rate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 0.2 weight section, The colloidal silica (silica: trade name Highlink OG108; Clariant Japan; monomer component = 30:70 (weight ratio); monomer kind : tripropylene glycol diacrylate) 6.0 weight section which has a polymerization nature machine is added, and it mixes. Further The trade name ALCH-TR(product made from Kawaken Fine chemicals) 0.02 weight section was dissolved as a photopolymerization initiator as the trade name IRUGA cure 184 (product made from tibia speciality KEMIKARUZU) 0.02 weight section, and a curing agent for thermal polymerization, and the coating constituent was obtained.

[0232] Trade name Highlink which is colloidal silica which has a polymerization nature machine OG108 is a product in which colloidal silica is distributed in the monomer and a part of the monomer is carrying out the graft to colloidal silica. The amount of monomers which is carrying out the graft is 10% of the weight or more of colloidal silica. Moreover, the ratio of a binder component and a silica is a fluorine component and Highlink. OG's108 total quantity, and Highlink It was expressed with the ratio of OG's108 amount of silicas, and was 3:1 (binder component: silica).

[0233] (Example B-2)

(B-2 -1) The gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM5103; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 0.1 weight section and the acetic-acid 0.01 weight section were added in the preparation colloidal silica (product made from trade name MIBK-ST; Nissan Chemistry; 10nm; methyl-isobutyl-ketone solution of 30 % of the weight [of solid content]; diameters of primary particle) 10 weight section of a reactant ultrafine particle, and it was made to carry out covalent bond of a part of above-mentioned silane coupling agent on colloidal silica by carrying out heating stirring at 80 degrees C for 12 hours.

[0234] (B-2 -2) it distributed in the solution which dissolved the fluorine component (trade name OPUSUTA JM 5010) 10.0 weight section same with having used the preparation profit **** reactivity colloidal silica (solid content which was made to carry out temperature up to 300 degrees C by thermogravimetric analysis, and remained being 34 % of the weight) 1.18 weight section of a coating constituent in the example 1, and the pentaerythritol thoria chestnut rate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 0.2 weight section, and the coating constituent was obtained. The weight ratio of a binder component and a silica was 3:1.

[0235] (Example B1 of a comparison) It used as coating liquid as it is, without adding colloidal silica to the fluorine system binder component of an example B1.

[0236] (Example B-2 of a comparison)

(Ratio B-2 -1) The gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM5103; Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 0.1 weight section and the acetic-acid 0.01 weight section were added in the silica ultrafine particle (trade name Aerosil R971, product made from Japanese Aerosil) 10 weight section of the preparation non-colloid of a non-colloid reactivity ultrafine particle, and it was made to carry out covalent bond of a part of above-mentioned silane coupling agent on a non-colloid silica ultrafine particle by carrying out heating stirring at 80 degrees C for 12 hours.

[0237] (Ratio B-2 -2) The methyl-isobutyl-ketone 70 weight section was made to distribute the fine-particles 3 weight section of the non-colloid reactivity silica ultrafine particle obtained by preparation above-mentioned ratio B-2 -1 of a coating constituent. the dispersion-liquid 0.4 weight section of the non-colloid reactivity silica ultrafine particle above-mentioned after dissolving the pentaerythritol thoria chestnut rate (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 0.2 weight section in the fluorine component (trade name OPUSUTA JM 5010; product made from JIEI S R) 10.0 weight section used in the example B1 -- in addition, the coating constituent was obtained. However, since a transparent paint film was not obtained by condensation of a pigment, measurement of the refractive index mentioned later, a reflection factor, and others was not completed.

[0238] (Example B3)

(B3-1) To the same colloidal silica (trade name MIBK-ST) 10 weight section as having used by preparation example B-2 of a reactant ultrafine particle, it is a pentaerythritol thoria chestnut rate. The 0.1 weight sections were added and a part of above-mentioned monomer was made to fix on colloidal silica by carrying out heating reflux at 120 degrees C for 1 hour.

[0239] (B3-2) It is a pentaerythritol thoria chestnut rate to the fluorine component (trade name OPUSUTA JM 5010) 10.0 weight section same with having used in the preparation example B1 of a coating constituent. The above-mentioned reactant colloidal silica after dissolving the 0.2 weight sections The 1.29 weight sections were added and the coating constituent was obtained. The weight ratio of a binder component and a silica was 3:1.

[0240] (Example B4: Production of a monolayer mold antireflection film)

(B4 -1) On the formation triacetyl cellulose base material of a transparence rebound ace court layer, applied the coating liquid for rebound ace courts (B4 -1) which consists of the following presentations by the bar coating machine, and used H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the exposure of 300mJ (s) after drying a solvent, the transparence rebound ace court layer of 4 micrometers of thickness was formed, and rebound ace court base material B4 -1 was obtained.

The coating liquid for < rebound ace courts (B4 -1) > and pentaerythritol tetraacrylate: -- the 20.0 weight sections and photopolymerization initiator (trade name IRUGA cure 184; product made from tibia speciality KEMIKARUZU): -- the 1.0 weight sections and methyl-isobutyl-ketone: -- 80 weight sections (B4 -2) On the formation triacetyl cellulose base material of an anti-dazzle property grant rebound ace court layer The coating liquid for rebound ace courts (B4 -2) which consists of the following presentations is applied by the bar coating machine. Used H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the exposure of 300mJ(s) after drying a solvent, the transparence rebound ace court layer of 4 micrometers of thickness was formed, and anti-dazzle property grant rebound ace court base material B4 -2 was obtained.

The coating liquid for < rebound ace courts (B4 -2) > and pentaerythritol tetraacrylate: -- the 30.0 weight sections and cellulose-acetate-propionate: -- the 0.4 weight sections and polystyrene-beads paste (trade name SX-130, Soken Chemical & Engineering make): -- the 10.0 weight sections and a photopolymerization initiator :1.0 weight section and methyl isobutyl ketone : (Trade name IRUGA cure 184; product made from tibia speciality KEMIKARUZU) The formation example B1 of a 72.0 weight sections (B4 -3) low refractive-index layer thru/or B3, an example A2, the example B1 of a comparison, and the coating constituent of B-2 It applies by the bar coating machine on the rebound ace court layer of rebound ace court base material B4 -1 produced at said process, and B4 -2. After drying a solvent, after using H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source and making it harden with the exposure of 300mJ(s), acid-resisting film B4-3a and B4-3b in which it heated at 80 degrees C for 1 hour, the low refractive-index layer was formed in, and the antireflection film was formed were obtained. When a reflection factor was measured with a spectrophotometer (Shimadzu Corp. make), the thickness of the low refractive-index layer concerned was set up so that the minimum reflection factor might come near 550nm.

[0241] (Example B5: Production of the monolayer mold antireflection film) The example B1 thru/or the coating constituent of B3 were applied on the rebound ace court layer of said rebound ace court base material B4 -1 and B4 -2, and it was made to harden by performing UV irradiation after desiccation by the same technique as above-mentioned example B4. Then, acid-resisting film B5-3a and B5-3b in which the low refractive-index layer was formed in by the same technique as example A4, and the antireflection film was formed were obtained except having not given heat hardening.

[0242] (The evaluation approach) Each evaluation shown below was performed. An evaluation result is shown in the 3rd table and the 4th table. In addition, in order to compare with a nonresponsive ultrafine particle the effectiveness by the reactant ultrafine particle used by the example B1 thru/or B3, it evaluated also about the coating constituent (nonresponsive colloidal silica is contained) of an example A2.

[0243] (1) The refractive-index example B1 of a paint film thru/or B3, the example A2, the example B1 of a comparison, and the coating constituent of B-2 were applied by the spin coater on the silicon wafer, after drying a solvent, after using H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source and making it harden with the exposure of 500mJ (s), it heated at 80 degrees C for 1 hour, and the paint film of 0.1 micrometers of thickness was obtained. the refractive index of this paint film -- a spectrum -- it measured on the wavelength of 633nm of helium ion laser light using the ellipsometer (UVISEL; product made from JOBANIBON).

[0244] (2) The reflection factor of reflection factor acid-resisting film B4-3a and B4-3b was measured with the spectrophotometer (Shimadzu Corp. make).

[0245] (3) Hayes acid-resisting film B4-3a and B4-3b was measured with the turbidity meter (NDH2000; Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make).

[0246] (4) The load value film degree-of-hardness acid-resisting film B4-3a and B4-3b, and in case it grinds the front face of acid-resisting film B5-3a and B5-3b against 50-1kg load 20 times using #0000 No. of steel wool further and change of Hayes exceeds 5% was detected.

[0247]
[Table 3]

第 3 表

使用組成物	屈折率	反射防止フィルム B 4-3 a			反射防止フィルム B 4-3 b		
		反射率	ヘイズ	膜硬度	反射率	ヘイズ	膜硬度
実施例 B 1	1.43	1.5	1.4	1 kg 30往復	1.2	19.0	1 kg 30往復
実施例 B 2	1.44	1.6	1.5	1 kg 30往復	1.4	19.5	1 kg 30往復
実施例 B 3	1.45	1.7	1.6	1.5 kg	1.5	19.0	1 kg 30往復
実施例 A 2	1.43	1.5	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
比較例 B 1	1.42	1.4	1.3	300 g	1.1	19.0	300 g
比較例 B 2	—	—	—	—	—	—	—

[0248]
[Table 4]

第 4 表

使用組成物	反射防止フィルム B 5-3 a	反射防止フィルム B 5-3 b
	膜硬度	膜硬度
実施例 B 1	1 kg 20往復	1 kg 20往復
実施例 B 2	1 kg 20往復	1 kg 20往復
実施例 B 3	1 kg 20往復	1 kg 20往復

[0249]

[Effect of the Invention] As stated above, the coating constituent concerning this invention makes a subject the fluorine component (a) which has either [at least] an ionizing-radiation hardenability radical or a thermosetting functional group, and the inorganic ultrafine particle which is the size of submicron order can prepare it in the gestalt of the coating liquid currently distributed by the colloidal state while the binder system which contains both an ionizing-radiation hardenability radical and a thermosetting polar group as a whole is dissolving and distributing.

[0250] Since a fluorine content binder is an ingredient with a low refractive index, a paint film with a low refractive index can be formed. However, since the force between atoms contains the small fluorine atom, the paint film which consists of a fluorine content binder tends to run short of a degree of hardness and reinforcement. on the other hand, the thing for which the paint film concerned can be stiffened by the exposure of ionizing radiation if a paint film is formed using the coating constituent of this invention -- in addition, since a paint film is tightened by the cohesive force and hardness of an inorganic ultrafine particle which are distributed by the colloidal state in the hardened fluorine content binder, in order to lower a refractive index, even when the fluorine content of a binder component is enlarged very much, the remarkable fall of the degree of hardness of the paint film concerned and reinforcement can be avoided.

[0251] Moreover, it is little, the effectiveness which does not carry out **** small deer effect at all and which tightens a paint film is fully acquired by a refractive-index fall operation and membrane formation nature of a fluorine component, and the inorganic ultrafine particle which may be distributed by the colloidal state in the coating constituent of this invention does not need to blend an amount which gathers a refractive index or makes the film weak. Since an inorganic ultrafine particle is the size of submicron order, it is excellent also in transparency.

[0252] Furthermore, since the binder system of the coating constituent of this invention contains the thermosetting polar group, the paint film formed using this coating constituent is excellent in the adhesion over a coated side with the operation as a polar group of a thermosetting polar group. Moreover, when heat curing of this paint film is carried out, by two hardening reactions, ionizing-radiation hardening and heat curing, crosslinking density can be raised and the degree of hardness and reinforcement of a paint film can be raised further.

[0253] Therefore, by using the coating constituent concerning this invention, fluorine content is large, a refractive index is very low, it has the degree of hardness and reinforcement which can be equal to practical use, and the paint film excellent also in adhesion and transparency is obtained.

[0254] Moreover, according to this invention, since the above-mentioned paint film can be created by the applying method using the above-mentioned coating constituent, it excels in the mass-production nature of a paint film.

[0255] The paint film concerning this invention is created using the coating constituent concerning above-mentioned this invention, and has the structure which the inorganic ultrafine particle distributed by the colloidal state in the fluorine content binder stiffened by ionizing radiation. This paint film has a very low refractive index, has the degree of hardness and reinforcement which can be equal to practical use, is excellent in adhesion and transparency, and excellent also in mass-production nature so that clearly from the place mentioned above. This paint film is suitably used as a low refractive-index layer of an antireflection film also especially in the optical thin film with which a low refractive index is called for.

[0256] And the antireflection film containing the paint film concerning this invention is applied suitable for the screens, such as a liquid crystal display and CRT.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-183592

(P2003-183592A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 9 D 201/04		C 0 9 D 201/04	2 H 0 9 1
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	D 2 K 0 0 9
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 F 1 0 0
5/00		5/00	Z 4 J 0 3 8
201/06		201/06	5 C 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数41 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-250977(P2002-250977)

(22)出願日 平成14年8月29日(2002.8.29)

(31)優先権主張番号 特願2001-267209(P2001-267209)

(32)優先日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2001-291069(P2001-291069)

(32)優先日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 新實 高宏

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100104499

弁理士 岸本 達人 (外1名)

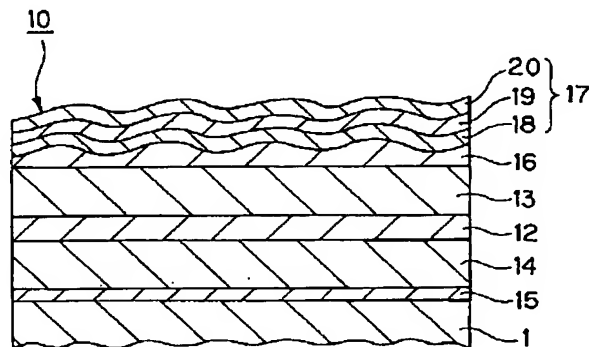
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、及び、画像表示装置

(57)【要約】

【課題】 屈折率が低く且つ硬度が高い含フッ素塗膜を形成し得るコーティング組成物、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜、当該塗膜を用いた反射防止膜、当該反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置を提供する。

【解決手段】 本発明に係るコーティング組成物は、
(A) 電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含み、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、(B) 塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有する。このコーティング組成物を用いて形成した塗膜は、単層型又は多層型の反射防止膜17を構成する光透過層、特に低屈折率層20を形成するのに好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(A)分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、(B)塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有することを特徴とする、コーティング組成物。

【請求項2】 (A)分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系を溶剤に溶解又は分散してなるか、又は、液状の該バインダー系(A)からなる液状媒体中に、(B)サブミクロンオーダーの無機超微粒子がコロイド状に分散していることを特徴とする、コーティング組成物。

【請求項3】 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、電離放射線で硬化する官能基と熱硬化する極性基とを併せ持つフッ素含有成分(a')を含んでいる、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項4】 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、電離放射線で硬化する官能基を持つフッ素含有成分(a)と、分子中に少なくとも熱硬化する極性基を持つバインダー成分とを含んでいる、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項5】 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、熱硬化する極性基を持つフッ素含有成分(a)と、分子中に少なくとも電離放射線で硬化する官能基を持つバインダー成分とを含んでいる、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項6】 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、前記フッ素含有成分(a)と、分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を持つフッ素非含有成分とを含んでいる、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項7】 前記バインダー系が、必須のバインダー成分として、前記フッ素含有成分(a)と、分子中にエチレン性不飽和結合を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレートとを含んでいる、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項8】 前記フッ素含有成分(a)以外のバインダー成分は、該バインダー成分の分子内の炭素に結合している水素の少なくとも一部がフッ素原子で置換されている、請求項1乃至7のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項9】 前記バインダー成分の熱硬化する極性基は、水素結合形成基である、請求項1乃至8のいずれかに

に記載のコーティング組成物。

【請求項10】 前記水素結合形成基が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びエポキシ基よりなる群から選ばれる、請求項9に記載のコーティング組成物。

【請求項11】 前記水素結合形成基が水酸基である、請求項10に記載のコーティング組成物。

【請求項12】 全バインダー成分の炭素に結合している水素の5モル%以上がフッ素原子で置換されている、請求項1乃至11のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項13】 前記バインダー系に含まれる全てのフッ素含有成分が、いずれも屈折率が1.45以下である、請求項1乃至12のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項14】 前記無機超微粒子(B)の一次粒子径が、1nm~500nmの範囲である、請求項1乃至13のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項15】 前記無機超微粒子(B)の屈折率が、1.60以下である、請求項1乃至14のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項16】 前記無機超微粒子(B)は、シリカ、アルミナ、フッ化マグネシウム及びフッ化カルシウムから選ばれる少なくとも一の微粒子である、請求項1乃至15のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項17】 前記無機超微粒子(B)は、疎水化処理された表面を持つ無機超微粒子である、請求項1乃至16のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項18】 前記無機超微粒子(B)の含有量が、全固形分に対して0.1~70重量%の範囲である、請求項1乃至17のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項19】 前記の無機超微粒子(B)の少なくとも一部は、その表面に重合性官能基を有するものである、請求項1乃至18のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項20】 前記の無機超微粒子(B)は、その表面に重合性官能基として電離放射線で硬化する官能基及び/又は熱硬化する極性基を有するものである、請求項19に記載のコーティング組成物。

【請求項21】 前記無機超微粒子(B)の表面に、当該無機超微粒子(B)の粒子部分100重量部当たり、重合性官能基を有する導入部分が1重量部以上の割合で存在する、請求項19又は20に記載のコーティング組成物。

【請求項22】 前記重合性官能基を有する導入部分の数平均分子量が300~20000である、請求項19乃至21のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項23】 前記無機超微粒子(B)の含有量が、全固形分に対して0.1~99.5重量%の範囲である、請求項19乃至22のいずれかに記載のコーティン

グ組成物。

【請求項24】 光学薄膜を形成するために用いられる、請求項1乃至23のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項25】 反射防止膜の低屈折率層を形成するために用いられる、請求項24に記載のコーティング組成物。

【請求項26】 請求項1乃至25のいずれかに記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し、硬化させることにより得られる塗膜。

【請求項27】 架橋結合により硬化しているフッ素含有バインダー中に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子が分散されてなることを特徴とする、塗膜。

【請求項28】 前記塗膜中のフッ素含有バインダーが、熱硬化する極性基を有している、請求項26又は27に記載の塗膜。

【請求項29】 前記塗膜は、電離放射線硬化及び熱硬化により架橋している、請求項26乃至28のいずれかに記載の塗膜。

【請求項30】 前記無機超微粒子と前記フッ素含有バインダーとが共有結合している、請求項26乃至29のいずれかに記載の塗膜。

【請求項31】 前記塗膜の屈折率が1.45以下である、請求項26乃至30のいずれかに記載の塗膜。

【請求項32】 膜厚が0.05~0.3 μ mの時に、屈折率が1.45以下で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が0.1%以内である、請求項26乃至31のいずれかに記載の塗膜。

【請求項33】 膜厚が0.05~0.3 μ mの時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて膜表面を20回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値が1Kg以上である、請求項26乃至32のいずれかに記載の塗膜。

【請求項34】 膜厚が0.05~0.3 μ mの時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて200g荷重で膜表面を20回擦る前後のヘイズの変化が5%以下である、請求項26乃至32のいずれかに記載の塗膜。

【請求項35】 光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが前記請求項26乃至34のいずれかに記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

【請求項36】 光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも最外層が前記請求項26乃至34のいずれかに記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

【請求項37】 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に直接又は他の少なくとも一層を介して、光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが前記請求項26乃至34のいずれかに記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

【請求項38】 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に直接又は他の少なくとも一層を介して、光透過性を有し且つ二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる光透過層を一層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも最外層が前記請求項26乃至34のいずれかに記載の塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

【請求項39】 前記他の層がハードコート層である、請求項36に記載の反射防止フィルム。

【請求項40】 前記請求項35乃至36のいずれかに記載の反射防止膜により表示面を被覆した画像表示装置。

【請求項41】 前記請求項37乃至39のいずれかに記載の反射防止フィルムにより表示面を被覆した画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屈折率が低く、硬度が高く且つ密着性が高い含フッ素塗膜を形成し得るコーティング組成物、及び、屈折率が低く、硬度が高く、密着性が高く、透明性が高く、且つ、量産性にも優れ、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる塗膜に関する。

【0002】また、本発明は、上記コーティング組成物を用いて形成した光学薄膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置にも関する。

【0003】

【従来の技術】液晶ディスプレイ(LCD)や陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【0004】透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなる現象が従来から知られており、このような現象を利用した反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けて視認性を向上させることが可能である。反射防止膜は、表示面の上に屈折率の小さい低屈折率層を設けた単層構成、または、反射防止効果を更に良好にするために表示面の上に中~高屈折率層を1乃至複数層設け、中~高屈折率層の上に最表面の屈折率を小さくするための低屈折率層を設けた多層構成を有する。

【0005】単層型の反射防止膜は多層型と比べて層構成が単純なので、生産性やコストパフォーマンスに優れている。一方、多層型の反射防止膜は、層構成を組み合わせさせて反射防止性能を向上させることが可能であり、単層型と比べて高性能化を図り易い。

【0006】このような反射防止膜に含まれる低屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0007】気相法による場合には、高機能且つ高品質な透明薄膜を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、気相法による場合には、透明薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に透明薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

【0008】一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる透明薄膜は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

【0009】塗布法としては、分子構造中にフッ素原子を含有するポリマー（フッ素含有ポリマー）を含有する塗工液を支持体の表面に塗布し乾燥させるか、或いは、分子構造中にフッ素原子を含有するモノマー（フッ素含有モノマー）を含有する塗工液を支持体の表面に塗布、乾燥した後、UV照射などによって硬化させて低屈折率層を形成することが知られている。フッ素を含有するバインダーからなる塗膜は屈折率が低く、フッ素含有量が大きいほど屈折率が低くなる。また、塗膜のフッ素含有量が高くなると、汚れが付着し難くなって防汚性が向上するという効果もある。しかし、フッ素自身の分子間力が小さいので、フッ素原子を含有する分子は柔らかくなり易く、塗膜中のフッ素含有量が高くなると塗膜の硬度や強度が低下するという問題がある。

【0010】低屈折率層は原理上、反射防止膜の最表面又は表面付近に設けられることが多いので、何らかの物品による接触、衝突または摩擦などの攻撃を本来的に受け易く、塗膜の屈折率を上げるためにフッ素含有量を高くし過ぎると、硬度の著しい低下を招いて傷付き易くなり、埃や汚れを拭き取るために強く擦っただけでも傷ついてしまう場合がある。

【0011】また、低屈折率層を、表面付近ではあるが中間層として設ける場合には、外部からの攻撃に対して若干傷付きにくくなるが、塗膜の屈折率を上げるためにフッ素含有量を高くし過ぎると強度の低下も招くので、応力の集中により低屈折率層とこれに隣接する層との界面で剥離が生じ易くなる。

【0012】フッ素含有量の高いバインダーに、硬度又は強度の高いフッ素非含有バインダーを混合して低屈折率層を形成することによって、当該低屈折率層の硬度や強度を向上させることが可能である。しかし、この場合には、低屈折率層の全体に占めるフッ素の含有割合が低くなるので、フッ素含有バインダーによる屈折率低下作用が損なわれ、屈折率を十分に下げることができない結果を招く。

【0013】特開2000-64601号公報には、フッ素含有ポリマーからなる塗膜中に平均径200nm以下のマイクロボイドを形成してなる非常に微小な多孔質構造を有する低屈折率層が開示されている。この公報に開示された低屈折率層は、塗膜中に多数のマイクロボイドを形成することにより、塗膜の屈折率を空気の屈折率（すなわち屈折率1）に近づけることができるので、フッ素含有ポリマーのフッ素含有率を高くしなくても屈折率を下げるができる。しかし、この場合でも、塗膜の屈折率を下げるためにマイクロボイドの量を多くし過ぎると、フッ素含有量を高くする場合と同様に塗膜の硬度や強度が低下する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、屈折率が低く、硬度が高く且つ密着性が高い含フッ素塗膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。

【0015】また、本発明の第二の目的は、上記第一の目的を達成し得るコーティング組成物を用いて、屈折率が低く、硬度が高く、密着性が高く、透明性が高く、且つ、塗工法により形成可能であることから量産性にも優れる塗膜を提供することにある。

【0016】また、本発明の第三の目的は、上記第一の目的を達成し得るコーティング組成物を用いて、屈折率が低く、硬度が高く、密着性が高く、透明性が高く、且つ、量産性に優れ、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる塗膜を提供することにある。

【0017】また、本発明の第四の目的は、上記第二又は第三の目的を達成し得る塗膜からなる光学薄膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置を提供することにある。

【0018】本発明は、これらの目的のうち少なくともひとつを解決するものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に係る第一のコーティング組成物は、少なくとも、(A)分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、(B)塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有することを特徴とする、コーティング組成物である。

【0020】また、本発明に係る第二のコーティング組成物は、(A)分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系を溶剤に溶解又は分散してなるか、又は、液状の当該バインダー系(A)からなる液状媒体中に、(B)サブミクロンオーダーの無機超微粒子がコロイド状に分散していることを特徴とする、コーティング組成物である。

【0021】本発明に係るコーティング組成物を塗工可能な最終濃度に調整することにより、フッ素含有成分(a)を主体とし、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系を含有する共に、無機超微粒子(B)がコロイド状に分散してなる液状のコーティング組成物が得られる。

【0022】フッ素含有バインダーは屈折率が低い材料なので、屈折率の低い塗膜を形成できる。しかし、フッ素含有バインダーからなる塗膜は、原子間力が小さいフッ素原子を含有しているため硬度及び強度が不足し易い。これに対して、本発明のコーティング組成物を用いて塗膜を形成すると、当該塗膜は電離放射線の照射により硬化させることができることに加えて、硬化したフッ素含有バインダー中にコロイド状態で分散している無機超微粒子の凝集力及び硬さによって塗膜が引き締められるので、屈折率を下げるためにバインダー成分のフッ素含有量を非常に大きくした場合でも当該塗膜の硬度及び強度の著しい低下を避けることができる。

【0023】また、本発明のコーティング組成物中にコロイド状態で分散し得る無機超微粒子は、フッ素含有成分の屈折率低下作用及び成膜性に全く又は僅かしか影響しない少量で、塗膜を引き締める効果が十分に得られ、屈折率を上げたり膜を脆くするような量を配合する必要はない。無機超微粒子は、サブミクロンオーダーのサイズなので、透明性にも優れている。

【0024】さらに、本発明のコーティング組成物のバインダー系は熱硬化性極性基を含有しているので、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜は、熱硬化性極

性基の極性基としての作用によって被塗布面に対する密着性に優れている。また、この塗膜を熱硬化させた場合には、電離放射線硬化と熱硬化の2つの硬化反応によって、架橋密度を高めることができ、さらに塗膜の硬度及び強度を向上させることができる。

【0025】従って、本発明に係るコーティング組成物を用いることによって、フッ素含有率が大きくて屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性にも優れた塗膜が得られる。

【0026】また、本発明によれば、上記コーティング組成物を用いる塗布法によって上記の塗膜を作成できるので、塗膜の量産性に優れている。

【0027】本発明においてはフッ素含有成分(a)に必要に応じて他のバインダー成分を適宜組み合わせ、硬化反応性基の不足分を補充する。

【0028】電離放射線で硬化する官能基を持つフッ素含有成分(a)を用いる場合には、分子中に少なくとも熱硬化する極性基を持つバインダー成分を組み合わせる。また、熱硬化する極性基を持つフッ素含有成分(a)を用いる場合には、分子中に少なくとも電離放射線で硬化する官能基を持つバインダー成分を組み合わせる。

【0029】フッ素含有成分(a)は、電離放射線で硬化する官能基と熱硬化する極性基とを併せ持つフッ素含有成分(a')であることが好ましい。また、フッ素含有成分(a)と組み合わせられる他のバインダー成分も、電離放射線で硬化する官能基と熱硬化する極性基とを併せ持つことが好ましい。

【0030】塗膜の架橋密度を高めるために、フッ素含有成分(a)と多官能(メタ)アクリレートを組み合わせ用いることが好ましい。また、塗膜の屈折率を低くするためには、他のバインダー成分もフッ素原子を有していることが好ましい。

【0031】本発明における主要なバインダー成分であるフッ素含有成分(a)の熱硬化する極性基は、水素結合形成基であることが好ましい。この熱硬化性極性基が水素結合形成基である場合には、塗膜との密着性だけでなく、無機超微粒子(B)との親和性にも優れており、当該無機超微粒子(B)のコロイド分散を向上させることができる。

【0032】また、熱硬化性極性基は、水素結合形成基のなかでも水酸基であることが特に好ましい。熱硬化性極性基が水酸基である場合には、無機超微粒子との親和性に優れる官能基を容易に導入できると同時に、加熱或いは適度な硬化剤の存在下で処理することで架橋点の導入も容易に行える。

【0033】塗膜の屈折率を十分に低くするためには、フッ素含有成分の屈折率が1.45以下であることが好ましく、或いは、バインダー系に含まれる全バインダー成分の炭素に結合している水素の5モル%以上がフッ素

原子で置換されていることが好ましい。

【0034】無機超微粒子(B)の一次粒子径は、塗膜に優れた透明性を付与するためには、1nm〜500nmの範囲であることが好ましい。

【0035】また、無機超微粒子の配合によりフッ素含有成分濃度が希釈されて屈折率低下作用に悪影響を及ぼす弊害を避けるために、無機超微粒子(B)の屈折率が1.60以下であることが好ましい。

【0036】無機超微粒子(B)の具体的な材料としては、シリカ、アルミナ、フッ化マグネシウム及びフッ化カルシウムから選ばれる少なくとも一の微粒子を用いるのが好ましい。

【0037】無機超微粒子(B)の表面を疎水化処理することにより、溶剤又は液状のモノマー及び／又はオリゴマー中での分散性を向上させることができ、コロイド状の形態に分散させやすくなるので、好ましい。

【0038】無機超微粒子(B)は、その表面に重合性官能基を有していることが好ましい。無機超微粒子(B)の表面に、重合性官能基を付与することによって、バインダー成分と無機超微粒子(B)の間の共有結合を増やし、塗膜の硬度、強度を意図的に向上させることができる。無機超微粒子(B)の重合性官能基は、一般的には、無機超微粒子(B)と組み合わされるバインダー成分が有するものと同様の電離放射線硬化性基及び／又は熱硬化性極性基であればよい。

【0039】無機超微粒子(B)が充分な硬化反応性を発現するためには、無機超微粒子(B)の粒子部分100重量部当たり、重合性官能基を有する導入部分が1重量部以上の割合で存在していることが好ましい。また、無機超微粒子(B)の表面に存在する重合性官能基を有する導入部分の数平均分子量は、300〜20000の範囲にあることが好ましい。

【0040】無機超微粒子(B)は、通常、固形分基準で0.1〜70重量%の範囲で用いるのが好ましい。但し、無機超微粒子(B)が重合性官能基を有する場合には、無機超微粒子(B)をコーティング組成物の全固形分に対して0.1〜99.5重量%の範囲で配合することができる。無機超微粒子(B)が重合性官能基を有する場合には、コーティング組成物の硬化時にバインダー成分だけでなく無機超微粒子も共有結合を形成するので、無機超微粒子を多量に配合しても塗膜は脆くなりなく、成膜性を維持することができる。

【0041】本発明に係る塗膜は、上記コーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し、硬化させることにより得られるものであり、架橋結合により硬化しているフッ素含有バインダー中に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子が分散された構造をもっている。

【0042】この塗膜は、上述したところから明らかなように、屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性に優れ、量産性にも優れ

ている。この塗膜は、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる。

【0043】塗膜を構成するフッ素含有バインダーが架橋結合により硬化している場合には、膜硬度、膜強度、耐久性などの諸物性が優れているので好ましい。塗膜中の無機超微粒子とフッ素含有バインダーが硬化反応によって共有結合、特に架橋結合している場合には、膜硬度、膜強度、耐久性などの諸物性が、さらに向上するので好ましい。

【0044】本発明によれば、屈折率が1.45以下でありながら、充分な硬度及び強度を有する塗膜が得られる。

【0045】さらに本発明によれば、膜厚が0.05〜0.3μmの塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値を前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が0.1%以内となるように抑制することが可能である。

【0046】また、本発明によれば、膜厚が0.05〜0.3μmの塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、スチールウールの#0000番を用いて膜表面を20回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値が1Kg以上となる塗膜を形成することができる。

【0047】また、本発明によれば、基材上に膜厚が0.05〜0.3μmの塗膜を形成した時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて200g荷重で膜表面を20回擦る前後のヘイズの変化を5%以下とすることができ、非常に低い屈折率、高い透明性、及び、実用上耐え得る硬度及び強度を兼ね備えた塗膜が得られる。

【0048】そして、上記本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止膜は、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。

【0049】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。なお、本明細書中において言及される主要な語句の定義は次の通りである。

【0050】すなわち、「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルを表し、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートを表し、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

【0051】「バインダー系」とは、塗膜に製膜性、立体的形態を付与し、塗膜中に含有される他の成分を包み込み、保持するマトリックスとしても機能する材料系である。バインダー系は単一の又は複数のバインダー成分から構成され、必要に応じて、重合開始剤や分散剤等の他の成分を含んでいても良い。バインダー系内でバイン

ダー成分が化学反応を伴わない固化又はバインダー成分の化学反応を伴う硬化によって被塗布面に固定されると、バインダー系がバインダーとなり、皮膜が形成される。

【0052】「バインダー成分」は、化学反応を伴わない固化又はバインダー成分の化学反応を伴う硬化し得る成分であり、このような固化又は硬化によって被塗布面に対して固定されると皮膜化し、バインダー成分が相互に固定し合うと成形体が得られる。比較的低分子量のモノマー及びオリゴマーは、硬化反応性を有していなければバインダーとして機能し得ないが、比較的大分子量のポリマー及びオリゴマーは、硬化反応性を有していなくても、乾燥又は冷却固化により皮膜化し、バインダーとしての機能することができる。

【0053】「フッ素含有成分」とは、分子中にフッ素原子を有するバインダー成分を意味する。フッ素含有成分は、後述するフッ素含有成分(a)に限られない。例えば、電離放射線で硬化する官能基や熱硬化する極性基等の硬化反応性の基を一切持たない、従って、硬化反応性を持たないバインダー成分であっても、分子中にフッ素原子を有するのであればフッ素含有成分に該当する。

【0054】これに対し、「フッ素非含有成分」とは、分子中にフッ素原子を全く有しないバインダー成分を意味し、硬化反応性を有していても或いは有していなくてもよい。

【0055】また、「硬化反応性」とは、バインダー成分の硬化現象を引き起こす化学反応性を意味する。

【0056】以上の定義を踏まえて、先ず、本発明に係るコーティング組成物について説明する。

【0057】本発明に係る第一のコーティング組成物は、少なくとも、(A)分子中に電離放射線で硬化する官能基(以下において「電離放射線硬化性基」という)及び熱硬化する極性基(以下において「熱硬化性極性基」という)の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の両方を含有するバインダー系、及び、(B)塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有することを特徴とする、コーティング組成物である。

【0058】また、本発明に係る第二のコーティング組成物は、上記第一のコーティング組成物を塗工可能な液体状に調製したものであり、(A)分子中に電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の両方を含有するバインダー系を溶剤に溶解又は分散してなるか、又は、液状の当該バインダー系(A)からなる液状媒体中に、(B)サブミクロンオー

ダーの無機超微粒子がコロイド状に分散していることを特徴とする、コーティング組成物である。

【0059】上記コーティング組成物の塗工液を被塗工体の表面に塗布し、乾燥し、電離放射線を照射すると、該コーティング組成物のバインダー系は電離放射線で硬化する官能基を含有しているので塗膜内に架橋結合等の化学結合を形成し、塗膜を硬化させることができる。従って、フッ素による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止することができる。

【0060】また、このバインダー系は極性基を有しているので、該コーティング組成物の塗工液を用いて形成した塗膜は、支持体に対する密着性に優れている。さらに、このバインダー系の極性基は熱硬化性を併せ持っているため、極性基としての作用により塗膜の密着性を向上させる効果だけでなく、熱硬化性基としての作用により架橋結合等の化学結合を形成し、塗膜を硬化させる効果もある。従って、もしも該コーティング組成物により形成された塗膜を熱硬化させる場合には、電離放射線硬化と熱硬化の2つの硬化反応によって高い架橋密度が得られ、膜硬度をさらに向上させることができる。なお、バインダー系を構成するバインダー成分が2つ以上のモノマー単位の連鎖からなるポリマーである場合、電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基は、主鎖の末端に置換していても良いし、主鎖の途中に直接置換していても良いし、主鎖から分岐する側鎖上に置換していても良い。

【0061】本発明のコーティング組成物に配合されるフッ素含有成分(a)は、コーティング組成物に成膜性(皮膜形成能)と低い屈折率を付与するための主要なバインダー成分である。

【0062】フッ素含有成分(a)は、ただ塗膜の屈折率を下げる機能を有するフッ素含有成分であるというだけでなく、さらに電離放射線硬化性基を有していてフッ素による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止する機能を発揮するか、又は、熱硬化性極性基を有していて被塗布面に対する密着性を高める機能を発揮するので、フッ素を含有する塗膜の物性を向上させることができる。

【0063】塗膜の硬度又は強度を下げる原因となるフッ素含有成分(a)自体が電離放射線によりバインダー系内において硬化する場合には、塗膜の硬度及び強度を上げる効果が高いので、フッ素含有成分(a)は、少なくとも電離放射線硬化性基を有していることが好ましい。

【0064】フッ素含有成分(a)は電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基のいずれかを有していれば充分であるが、バインダー系全体としては電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基の両方を含有し、フッ素による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止する機能と、被塗布面に対する密着性を高める機能を両方とも発揮する必要がある。そのため、フッ素含有成分(a)に必要に応じて他

のバインダー成分を適宜組み合わせ、硬化反応性基の不足分を補充する。

【0065】例えば、フッ素含有成分(a)が電離放射線硬化性基だけ有する場合、又は、フッ素含有成分

(a)が電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を有するが、熱硬化性極性基の量が少ない場合には、分子中に少なくとも熱硬化性極性基を有するバインダー成分を組み合わせ、バインダー系に熱硬化性極性基を供給する。

【0066】逆に、フッ素含有成分(a)が熱硬化性極性基だけ有する場合、又は、フッ素含有成分(a)が電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を有するが、電離放射線硬化性基の量が少ない場合には、分子中に少なくとも電離放射線硬化性基を有するバインダー成分を組み合わせ、バインダー系に電離放射線硬化性基を供給する。

【0067】なお、2種以上のバインダー成分を組み合わせる場合には、フッ素含有成分(a)又は他のバインダー成分を2種以上用いても良い。

【0068】フッ素含有成分(a)が電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を両方とも持っているフッ素含有成分(以下において「フッ素含有成分(a')」)という)である場合には、他のバインダー成分を組み合わせなくてもバインダー系に電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を供給できるので好ましい。但し、この場合にも、電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基のいずれか一方又は両方が不足する場合には、不足分を補充するために、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の一方又は両方を有する他のバインダー成分を組み合わせることができ

る。

【0069】いずれの場合でも、フッ素含有成分(a)と組み合わせる他のバインダー成分としては、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つバインダー成分であることが好ましい。特に、フッ素含有成分(a)が電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基のどちらかだけ有する場合には、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つ他のバインダー成分を組み合わせることによって、足りない硬化反応性基を供給できるだけでなく、フッ素含有成分(a)と他のバインダー成分が電離放射線又は熱により硬化できるので、塗膜の硬度、強度がさらに向上する。

【0070】すなわち、電離放射線硬化性基だけ有するフッ素含有成分(a)と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つ他のバインダー成分を組み合わせる場合には、フッ素含有成分(a)が電離放射線硬化性基をバインダー系に供給し、他のバインダー成分が熱硬化性極性基の不足分を補充し、さらに、フッ素含有成分(a)と他のバインダー成分を電離放射線により硬化させることができる。

【0071】また、熱硬化性極性基だけ有するフッ素含有成分(a)と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基

を併せ持つ他のバインダー成分を組み合わせる場合には、フッ素含有成分(a)が熱硬化性極性基をバインダー系に供給し、他のバインダー成分が電離放射線硬化性基の不足分を補充し、さらに、フッ素含有成分(a)と他のバインダー成分は熱硬化させることができる。

【0072】さらに、フッ素含有成分(a)と他のバインダー成分を組み合わせる場合には、コーティング組成物中及び塗膜中のフッ素含有量を高める観点から、フッ素含有成分(a)だけでなく、他のバインダー成分もフッ素含有成分であることが好ましい。

【0073】具体的には以下に示すようなバインダー成分の選択又は組み合わせが好ましい。(1)電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素含有成分(a')

(2)上記フッ素含有成分(a')と、少なくとも電離放射線硬化性基を有するフッ素含有成分(a)の組み合わせ

(3)上記フッ素含有成分(a')と、少なくとも熱硬化性極性基を有するフッ素含有成分(a)の組み合わせ

(4)上記フッ素含有成分(a')と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有成分の組み合わせ

(5)少なくとも電離放射線硬化性基を有するフッ素含有成分(a)と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有成分の組み合わせ

(6)少なくとも熱硬化性極性基を有するフッ素含有成分(a)と、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有成分の組み合わせ

上記(1)乃至(6)の選択又は組み合わせによって、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基の充分な量をバランス良くバインダー系に供給することができる。また、フッ素含有成分(a)自体が電離放射線により硬化できる点では(1)乃至(5)が好ましく、フッ素含有成分(a)と他のバインダー成分が電離放射線により硬化できる点では(2)、(4)、(5)が好ましい。さらに、他のバインダー成分もフッ素原子を有している点では、(2)、(3)が好ましい。

【0074】バインダー成分の電離放射線硬化性基とは、電離放射線の照射により重合又は架橋等の大分子量化反応を進行させることができる官能基であり、例えば、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、或いは、光二量化を経て進行する付加重合又は縮重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。その中でも、特に、アクリル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合は、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、又は開始剤の作用を受けて間接的に光ラジカル重合反応を生じるものであり、光硬化の工程を含む取り扱いが比較的容易なので好ましい。

【0075】また、バインダー成分の熱硬化性極性基と

は、加熱によって同じ極性基同士又は他の官能基との間で重合又は架橋等の大分子量化反応を進行させることができる官能基である。熱硬化性極性基の中でも、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基等の水素結合形成基は、塗膜との密着性だけでなく、無機超微粒子(B)との親和性にも優れており、当該無機超微粒子(B)のコロイド分散を向上させるので好ましい。上記熱硬化性極性基の中でも、水酸基は、例えばシラノール(Si-OH)基のような無機超微粒子との親和性に優れる官能基を容易に導入できると同時に、加熱或いは適度な硬化剤の存在下で処理することで架橋点の導入も容易に行えるので最も好ましい。

【0076】フッ素含有成分(a)及びその他の硬化反応性バインダー成分は、一分子中に2個以上の電離放射線硬化性基及び／又は1個以上の熱硬化性極性基を有する場合には、架橋反応により十分な硬化性を示すので好ましい。

【0077】フッ素含有成分(a)としては、分子構造中にフッ素原子と共に、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の一方又は両方を有するフッ素含有化合物の中から、モノマー、オリゴマー、ポリマー又はこれらを任意に組み合わせた混合物を選択し用いることができる。

【0078】フッ素含有成分(a)のうち電離放射線硬化性基を有するフッ素含有モノマー及びオリゴマーは、塗膜の架橋密度を高める効果が高いほか、分子量が小さいので流動性が高い成分であり、コーティング組成物の塗工適性を向上させる効果もある。

【0079】さらに、フッ素含有成分(a')として液状のフッ素含有モノマー及びオリゴマーを比較的多量に用いる場合には、フッ素含有モノマー及びオリゴマーが希釈溶剤として機能し、溶剤を用いなくても他の配合成分を溶解又は分散させ、且つ、無機超微粒子をコロイド状に分散させることが可能であり、溶剤を含有していない液状のコーティング組成物を調製することも可能である。

【0080】一方、フッ素含有成分(a)のうちフッ素含有ポリマーは、すでに分子量が大きいため、フッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーと比べて成膜性が高い。このフッ素含有ポリマーに上記フッ素含有モノマー及びオリゴマーと組み合わせると、流動性が高められるので塗工適性を改善することができ、また、架橋密度も高められるので塗膜の硬度や強度を向上させることができる。

【0081】電離放射線硬化性基だけ有するフッ素含有成分(a)としては、エチレン性不飽和結合を有するフッ素含有モノマーを広く用いることができ、より具体的には、フルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキ

ソールなど)を例示することができる。

【0082】熱硬化性極性基だけ有するフッ素含有成分(a)としては、例えば、4-フルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体；フルオロエチレン-炭化水素系ビニルエーテル共重合体；エポキシ、ポリウレタン、セルロース、フェノール、ポリイミド等の各樹脂のフッ素変性品などを例示することができる。

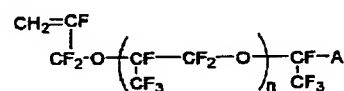
【0083】電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有成分(a')としては、フッ素含有成分(a)に属するポリマー又はオリゴマーを合成する原料として後述される、極性基を有するフッ素非含有モノマーの水素の一部を、フッ素原子に置換したものを用いることができる。特に、エチレン性不飽和結合のα位にフッ素原子を導入したものが、低屈折率化や塗膜の高強度化に優位であるため、好ましく用いることができる。

【0084】例えば、下記式1で表される1,1,2-トリフルオロアリルオキシモノマー

【0085】

【化1】

式1



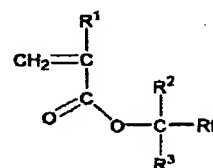
【0086】(式中、-Aは、-CH₂OH、-COOCH₃、-CN、又は-COOHであり、特に-Aが-CH₂OHである場合には溶解性に優れ、アセトン、酢酸、テトラヒドロフラン(THF)等の溶剤に可溶なので好ましい。nは整数であり、特に1~3の範囲の整数が好ましい。)が、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有モノマーとして好適に用いられる。

【0087】その他にも、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有成分(a')としては、アクリル又はメタクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリールエステル類(例えば下記式2又は下記式3で表される化合物)

【0088】

【化2】

式2



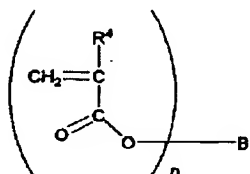
【0089】(式中、R¹は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又はハロゲン原子を表す。Rfは完全又は部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環

またはアリール基を表す。 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基又は上記 R^f で定義される基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^f はそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、 R^2 、 R^3 及び R^f の任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良い。)

【0090】

【化3】

式3



【0091】(式中、Bは完全または部分フッ素化された n 個の有機基を表す。 R^4 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はハロゲン原子を表す。 R^4 はフッ素原子以外の置換基を有していても良い。 n は2乃至8の整数を表す。)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、完全または部分フッ素化ビニルエステル類、完全または部分フッ素化ビニルケトン類等を例示することができる。

【0092】フッ素含有成分(a)として用いられるオリゴマー、ポリマーは、先ず、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基とを併せ持つフッ素含有成分(a')に属するモノマー又はオリゴマー、特に好ましくは、上記1, 1, 2-トリフルオロアリールオキシモノマーのようにエチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を一つだけ有するモノマー又はオリゴマーを重合させることによって、フッ素原子を含有し、且つ、極性基を有するペンダント構造を有する中間体ポリマーを合成する。中間体ポリマーは、フッ素含有成分(a)に属するモノマー又はオリゴマーと、フッ素含有成分(a)に属さないモノマー又はオリゴマーとの共重合体であってもよい。同様の中間体ポリマーは、電離放射線硬化性基だけ有するフッ素含有モノマーと、電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素非含有モノマーとを共重合させることでも得られる。

【0093】ここで、電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素非含有モノマーとしては、エポキシ(メタ)アクリレート類、グリシジル(メタ)アクリレート類、グリセロールモノ(メタ)アクリレート類、グリセロールジ(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びそのカプロラクトン変性品、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びそのカプロラクトン変性品、リン酸(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体の(メタ)アクリレート類、コハク酸アクリ

レート類、アクリルアミド等を例示することができる。

【0094】そして、上記中間体ポリマーの極性基に対して重縮合や重付加可能な官能基とエチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基とを併せ持つ化合物を反応させると、中間体ポリマーの極性基の一部を介して電離放射線硬化性基が導入され、電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素含有成分(a')に属するオリゴマー、ポリマーが合成される。中間体ポリマーの極性基に対して重縮合や重付加可能な官能基は、中間体ポリマーの極性基として例示されたものの中から適宜選択することができる。なお、中間体ポリマーに電離放射線硬化性基と共に導入される残基部分にフッ素原子が置換している場合には、得られるオリゴマー又はポリマーの屈折率がさらに低くなるので好ましい。

【0095】フッ素含有成分(a')であるオリゴマー、ポリマー中に含まれる電離放射線硬化性基の量と極性基の量の比(電離放射線硬化性基:極性基)が、20モル%:80モル%~90モル%:10モル%の範囲にあると電離放射線硬化性と支持体に対する密着性のバランスがとれているので好ましい。

【0096】本発明においては必須のバインダー成分としてフッ素含有成分(a)を用いるが、必要に応じて他のバインダー成分をフッ素含有成分(a)と共に用いることができる。塗膜の硬度、強度、密着性などを向上させたり或いは屈折率を所定の値に調整するなどのように諸性質を制御するために、本発明の目的を逸脱しない範囲で、フッ素を含有しないバインダー成分を用いても良い。他のバインダー成分としては、非反応性のフッ素非含有オリゴマー及びポリマー、非反応性のフッ素含有オリゴマー及びポリマー、硬化反応性のフッ素非含有モノマー、オリゴマー及びポリマーを適宜使用できる。

【0097】例えば、非反応性のフッ素非含有オリゴマー及びポリマーとしては、光学薄膜を形成するために従来から用いられている透明樹脂、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリスチロール、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネートのような重合性官能基を有さない非硬化反応性ポリマーを挙げることができる。

【0098】非反応性のフッ素含有オリゴマー又はポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン; 4-フルオロエチレン-6-フルオロプロピレン共重合体; 4-フルオロエチレン-エチレン共重合体; ポリビニルフルオリド; ポリビニリデンフルオリド; フッ素変性シリコーン樹脂等を例示することができる。

【0099】また、硬化反応性のフッ素非含有モノマー、オリゴマー及びポリマーとしては、エチレン性不飽和結合のような重合性官能基を有するモノマーやオリゴマー、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

ート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリレート;エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート;トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。また、上記非硬化反応性ポリマーにエチレン性不飽和結合のような重合性官能基を導入した硬化反応性ポリマーを例示することができる。さらに上記フッ素含有成分(a')の中間体ポリマーを製造する原料として例示したような電離放射線硬化性基と極性基を併せ持つフッ素非含有モノマーも用いることができる。

【0100】他のバインダー成分は、フッ素含有成分(a)との間で架橋結合を形成できる電離放射線硬化性基、特にエチレン性不飽和結合を有することが好ましい。また、他のバインダー成分であるモノマーは、エチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を一分子内に2つ以上持つものが好ましく、その中でも多官能(メタ)アクリレートが好ましい。さらに、塗膜の屈折率を低くするためには、他のバインダー成分もフッ素原子を有していることが好ましい。

【0101】また、本発明のコーティング組成物には、フッ素含有成分と無機超微粒子の相溶性を向上させるために、フェドルフ(Fedros)が提案したSP値の算定式に基づくSP値が8.5~12のフッ素非含有モノマー及び/又はオリゴマーを配合してもよい。コーティング液の状態では無機超微粒子が十分に分散し透明状態であっても、塗膜が乾燥する途中で無機超微粒子が凝集して白化する場合がある。これに対して本発明のコーティング組成物に、フッ素含有成分と無機超微粒子の両方に親和性の大きいフッ素非含有モノマー及び/又はオリゴマーを配合することによって、このような塗膜の白化を防止することができる。

【0102】ここで、2官能以上のエチレン性不飽和結合を有し、且つ、SP値が8.5~12のフッ素非含有モノマー及び/又はオリゴマーとして、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート;トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラア

クリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。これらのフッ素非含有モノマー及び/又はオリゴマーは、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0103】本発明に係るコーティング組成物を大面積へ均一に塗工するためには、後述するようにケトン系溶剤又はその混合物を用いるのが好ましいが、ケトン系溶剤又はその混合物のSP値も上記8.5~12の範囲に収まるので、この範囲のSP値を持つフッ素非含有モノマー又はオリゴマーを用いる場合には、フッ素含有成分と無機超微粒子の相溶性が向上すると同時に、コーティング組成物の溶剤への溶解性や塗工適性が向上するという効果もある。

【0104】フッ素含有成分と無機超微粒子の相溶性を向上させるためのフッ素非含有モノマー及び/又はオリゴマーは、本発明のコーティング組成物中の固形分全量に対して、通常0.1~70重量%程度の割合で含有させる。

【0105】上記したフッ素含有成分(a)に属するモノマー、オリゴマー、ポリマー、及び、フッ素含有成分(a)に属しないモノマー、オリゴマー、ポリマーを適宜組み合わせ、成膜性、塗工適性、電離放射線硬化の架橋密度、フッ素含有量、熱硬化性を有する極性基の含有量等の諸性質を調節することができる。例えば、モノマー、オリゴマーにより架橋密度と加工適性が向上し、ポリマーによりコーティング組成物の成膜性が向上する。

【0106】本発明においては、フッ素含有成分(a)の中から数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算数平均分子量)が2,000以下のモノマー、数平均分子量が2,000~10,000のオリゴマー、及び、数平均分子量が10,000~200,000のポリマーを適宜組み合わせ、さらに必要に応じてフッ素含有成分(a)以外のバインダー成分を組み合わせ、塗膜の諸性質を容易に調節することが可能である。

【0107】特に、フッ素含有成分(a)に属する数平均分子量が10,000~200,000であるポリマーと、エチレン性不飽和結合を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレートを組み合わせることにより、塗工適性、成膜性、膜硬度、膜強度などを含めた諸物性のバランスがとり易いので好ましい。

【0108】本発明においては、コーティング組成物に配合するフッ素含有成分(a)及び当該フッ素含有成分(a)以外のフッ素含有成分に含まれるフッ素の量によって、バインダー成分全体に含まれるフッ素の量が決まる。そして、フッ素含有成分(A)を主体とするバインダー成分のフッ素含有量を制御することによって、得ら

れる塗膜の屈折率を調節することができる。すなわち、コーティング組成物に配合するフッ素含有成分 (a) 又はそれ以外のフッ素含有成分のフッ素含有率が高いほど又は配合量が多いほど、コーティング組成物及び当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜のフッ素含有量が多くなり、屈折率が低くなる。一方、コーティング組成物に配合するフッ素含有成分 (a) 又はそれ以外のフッ素含有成分のフッ素含有率が低いほど又は配合量が少ないほど、コーティング組成物及び当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜のフッ素含有量が少なくなり、屈折率が高くなる。

【0109】塗膜の屈折率を充分に低くするためには、フッ素含有成分 (a) の屈折率が 1.45 以下、特に 1.42 以下であることが好ましく、フッ素含有成分 (A) 以外のフッ素含有成分の屈折率も 1.45 以下、特に 1.42 以下であることが好ましい。また、フッ素含有率の点では、フッ素含有成分 (a) を主体とする全バインダー成分の炭素に結合している水素の 5 モル%以上、特に 20 モル%以上がフッ素原子で置換されていることが好ましい。

【0110】しかし、バインダー成分のフッ素含有量が大きくなり過ぎると、当該バインダー成分を含有するコーティング組成物から形成される塗膜の硬度や強度が低下し、低屈折率層等の光学薄膜としての実用に耐えられなくなってしまうという問題がある。従来は、フッ素含有成分の屈折率が約 1.42 以下となると、フッ素含有量が大きくなり過ぎてしまい、充分な硬度や強度を有する塗膜を得ることが困難であった。

【0111】これに対して、本発明においては後述するように、フッ素含有成分 (a) を主体とするバインダー成分に無機超微粒子を配合することにより、コーティング組成物中の全バインダー成分の分子を構成する炭素に結合している水素原子の 20 モル%以上がフッ素原子で置換されているものを用いる場合でも、或いは、屈折率が 1.42 以下のフッ素含有成分を用いる場合でも、実用に耐え得る硬度や強度を有する塗膜を形成することが可能である。なお、フッ素含有成分のフッ素置換率は、NMR 法や元素分析法により測定することができる。

【0112】本発明のコーティング組成物に配合される無機超微粒子 (B) は、フッ素含有量の高いバインダー系 (A) を硬化させてなるバインダーにより形成された塗膜に対して、実用上耐え得る硬度及び強度を付与するための成分である。

【0113】すなわち、フッ素含有成分 (a) を主体とするバインダー系 (A) に無機超微粒子をコロイド状に分散させた塗工液を被塗工体の表面に塗布し、乾燥などの方法で固化させた後、さらに電離放射線硬化させることによって、上記バインダー系 (A) の硬化物からなるバインダー中に無機超微粒子が均一に分散した塗膜が得られる。この塗膜は、均一に分散した無機超微粒子の凝

集力及び粒子自体の硬さによって引き締められるので、屈折率を下げるためにバインダー成分のフッ素含有量を高めた場合でも当該塗膜の硬度及び強度の著しい低下を避けることができ、実用上耐え得る硬度及び強度を有している。

【0114】また、本発明のコーティング組成物中にコロイド状態で分散し得る無機超微粒子 (B) は、フッ素含有成分 (a) 及び／又はそれ以外のフッ素含有成分の屈折率低下作用及び成膜性に全く又は僅かしか影響しない少量で、塗膜を引き締める効果が充分に得られ、屈折率を上げたり膜を脆くするような量を配合する必要はない。

【0115】本発明のコーティング組成物は、溶剤を用いて塗工作業に用いられる濃度に最初から調製する場合のほか、溶剤を全く或いは少量しか含有しない高濃度の状態で保存し、使用直前に溶剤を加えて塗工作業に用いられる濃度に調節する場合がある。また、フッ素含有成分として、液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーを比較的多量に用いることによって、溶剤を用いずにコーティング組成物を塗工液の状態に調製できる場合もある。いずれの場合であっても本発明においては、無機超微粒子 (B) は、最終的に塗工液中でコロイド状の形態となって均一に分散可能なものであることが必要である。

【0116】従って、無機超微粒子 (B) としては、本発明のコーティング組成物を塗工液に調製するための溶剤中に、又は、本発明のコーティング組成物を溶剤を用いずに塗工液に調製するための液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマー中に、コロイド状の形態となって均一に分散させることが可能なものであることが必要である。

【0117】本発明に係るコーティング組成物には、比較的少量の無機超微粒子を配合するだけでも充分に塗膜の硬度及び強度を向上させることが可能であり、無機超微粒子の配合によりフッ素含有成分の濃度が希釈されて屈折率低下作用に悪影響を及ぼす弊害を完全に排除し或いは僅かな程度に止めることが可能である。しかしながら、無機超微粒子を比較的多めに用いる場合には、フッ素含有成分による屈折率低下作用に悪影響を及ぼす可能性が全くない訳ではないので、無機超微粒子としては屈折率が 1.60 以下、特に 1.55 以下のものが好ましく用いられる。例えば、アルミナ Al_2O_3 (屈折率: 1.53)、シリカ SiO_2 (屈折率 1.46)、フッ化マグネシウム MgF_2 (屈折率 1.38)、フッ化カルシウム CaF_2 (屈折率 1.36) 等を例示することができ、これらの中から上記したように、溶剤又はモノマー及び／又はオリゴマー中にコロイド状分散可能なものを選択して用いるのが好ましい。特に低い屈折率が要求される場合には、上記例示の無機超微粒子のなかでもコロイダルシリカ (SiO_2) 微粒子を用いるのが好ま

しい。また、塗膜に十分な硬度を付与することが優先される場合には、アルミナ (Al_2O_3) 微粒子を用いるのが好ましい。

【0118】また、無機超微粒子 (B) は、塗膜に十分な透明性を確保するために、いわゆる超微粒子サイズのものを用いる。ここで「超微粒子」とはサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 μm から数 $100 \mu m$ の粒子径を有する粒子よりも粒子径の小さいものを意味している。本発明において用いられる無機超微粒子 (B) の具体的なサイズは、本発明のコーティング組成物が適用される光学用薄膜の用途及びグレードによっても相違するが、一般的には一次粒子径が $1 nm \sim 500 nm$ の範囲のものを用いるのが好ましい。一次粒子径が $1 nm$ 未満では、塗膜に十分な硬度及び強度を付与することが困難になり、一方、一次粒子径が $500 nm$ を超えると、塗膜の透明性が損なわれ用途によっては適用不可能となる場合がある。無機超微粒子の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 等により得られる二次電子放出のイメージ写真から目視計測してもよいし、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等により機械計測してもよい。

【0119】上記した一次粒子径の範囲のうち、一次粒子径が $1 \sim 100 nm$ の無機超微粒子 (B) は、反射防止膜の低屈折率層のような極薄の光学薄膜を形成するのに好適であり、一次粒子径が $100 \sim 500 nm$ の無機超微粒子 (B) は、光学薄膜のうちでも比較的厚めのモスアイ (Mos-eye) 構造膜を形成するのに好適である。

【0120】なお、無機超微粒子は、コロイド状に分散可能で塗膜の硬度及び強度を確保することができ、且つ、サブミクロンオーダーのサイズで透明性を確保できるものである限り、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

【0121】無機超微粒子の一部が金属水酸化物になっており、水が吸着して水和した構造をとっていると、溶剤又は液状のモノマー及び／又はオリゴマー中でコロイド状の形態に分散させやすいので好ましい。

【0122】また、無機超微粒子の表面を疎水化処理することにより、溶剤又は液状のモノマー及び／又はオリゴマー中での分散性を向上させることができ、コロイド状の形態に分散させやすくなる。無機超微粒子の表面には水酸基が多く存在し、フッ素含有成分と無機超微粒子の親和性がそれほど良くないので、本発明のコーティング組成物中に多量の無機超微粒子を配合する場合には、無機超微粒子が十分に分散したコーティング液が得られるとしても、当該コーティング液を塗工後に乾燥させる過程において塗膜内で無機超微粒子の凝集が起り、塗膜が白化する場合がある。これに対して、無機超微粒子を疎水化処理することにより撥水性の強いフッ素含有成

分に対する無機超微粒子の相溶性が向上するので、このような白化を防止できるという効果も得られる。

【0123】無機超微粒子は、低分子有機化合物で被覆することにより疎水性を付与することができる。具体的には、低分子有機化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に、無機超微粒子を分散させた後に有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、被覆できる。低分子有機化合物としては、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸のような低分子有機カルボン酸、及び、低分子有機アミン等を例示することができる。

【0124】また、無機超微粒子をシランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤で表面処理することによっても疎水化することができる。カップリング剤の中でも、フッ素原子を含有するシランカップリング剤 (フッ素系シランカップリング剤) により無機超微粒子の表面を疎水化処理すると、特にフッ素含有成分に対して優れた相溶性が得られ、塗膜の白化を有効に防止できる。

【0125】ここで、シランカップリング剤としては具体的に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を例示することができる。

【0126】これらのうち、反応性基を持つシランカップリング剤で処理した場合は、バインダー成分の熱硬化性極性基とシランカップリング剤のアルコキシ基及び熱硬化が可能な官能基が容易に強固な結合を形成し、塗膜の強度を向上させることができる。

【0127】チタネートカップリング剤としては、具体的には、味の素 (株) より市販されている、製品名プレナクト KR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、338X、KR-44、KR-9SA、KR-ET 等が例示でき、更に、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ n-プロポキシチタン、テトラ n-ブトキシチタン、テトラ sec-ブトキシチタン、テトラ tert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドも使用することができる。

【0128】フッ素系シランカップリング剤としては、例えば、GE 東芝シリコン (株) 製のフルオロアルキルシランカップリング剤である商品名 TSL8262、

TSL8257、TSL8233、TSL8231等を例示することができる。

【0129】疎水化処理された無機超微粒子は市販品として入手することも可能である。そのような市販品としては、例えば、 SiO_2 微粒子の表面に有機低分子化合物を吸着させることにより表面を疎水性にした製品があり、日産化学(株)が商品名オルガノシリカゾルとして供給している。

【0130】本発明のコーティング組成物には、フッ素含有成分(a)を含むバインダー成分、無機超微粒子及びその他の成分を含む固形分全量に対して、無機超微粒子を0.1~70重量%の割合で含有させるのが好ましく、下限を0.3重量%以上とし、且つ/又は、上限を50重量%以下、特に30重量%以下とすることが、さらに好ましい。ここで、コーティング組成物の固形分とは溶剤以外の全ての成分であり、液状のモノマー及びオリゴマーも固形分に含まれる。コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が少なすぎると、塗膜の硬度及び強度が充分に向上せず、一方、無機超微粒子の配合割合が多すぎると、フッ素含有成分が希釈されて屈折率を充分に下げることができなくなると共に、コーティング組成物中のバインダー成分が相対的に少なくなると塗膜が脆くなり、膜強度が低下する。本発明に係るコーティング組成物に、無機超微粒子を固形分基準で0.1~70重量%の割合で含有させることにより、フッ素含有成分の屈折率低下作用に全く或いはほとんど悪影響を及ぼすことなく、塗膜の硬度及び強度を向上させることが可能であり、非常に低い屈折率を有し、且つ、硬度及び強度にも優れた塗膜が得られる。

【0131】バインダー系(A)中の熱硬化性極性基が水酸基であり、且つ、無機超微粒子(B)の表面が部分的に金属水酸化物となって水酸基を生じている場合には、バインダー成分と無機超微粒子(B)の水酸基同士が加熱により脱水重縮合を起こして共有結合を形成できるので、塗膜の硬度、強度が向上する。バインダー成分の熱硬化性極性基が水酸基でない場合でも、無機超微粒子(B)の表面の水酸基と共有結合を形成できる場合がある。

【0132】また、無機超微粒子(B)の表面に、重合性官能基を付与することによって、バインダー成分と無機超微粒子(B)の間の共有結合を増やし、塗膜の硬度、強度を意図的に向上させることができる。

【0133】無機超微粒子(B)の表面の重合性官能基は、バインダー成分の電離放射線硬化性基及び/又は熱硬化性極性基と重合して共有結合を形成できるものであれば特に限定されず、無機超微粒子(B)と組み合わせられるバインダー成分が有する電離放射線硬化性基及び/又は熱硬化性極性基に合わせて適切な反応形式のものをを用いることができる。一般的には、組み合わせられるバインダー成分が有するものと同様の電離放射線硬化性基及

び/又は熱硬化性極性基であればよい。

【0134】例えば、エチレン性不飽和結合を有するフッ素含有成分(a)と、同じくエチレン性不飽和結合を有する無機超微粒子(B)を組み合わせ、必要に応じて光ラジカル重合開始剤を添加することができ、或いは、エポキシ基を有するフッ素含有成分(a)と、アミノ基や水酸基を有する無機超微粒子(B)を組み合わせ、必要に応じてエポキシ反応の硬化剤を添加することができる。無機超微粒子(B)への官能基の導入方法、及び、硬化反応の取り扱いの簡便性を考慮すると、無機超微粒子(B)表面の重合性官能基としては、エチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を用いるのが好ましい。

【0135】無機超微粒子の表面に、重合性官能基、好ましくはエチレン性不飽和結合等の電離放射線硬化性基を付与する方法は、以下の3つに大別される。

【0136】(1)重合性官能基を含むモノマー、オリゴマー、ポリマーを無機超微粒子の表面に吸着させる方法。

【0137】(2)重合性官能基を有するカップリング剤で無機超微粒子の疎水化を行なうと同時に、表面に反応性の官能基を導入する方法。

【0138】(3)反応性の官能基を持つポリマーを無機超微粒子の表面にグラフトさせる方法。

【0139】上記(1)の手法では、無機超微粒子の分散溶液に重合性官能基を含む成分を添加する際に、例えば、無機超微粒子の表面が親水性であれば極性基をもつものを(水素結合、静電気の利用、親水性相互作用の利用)、疎水性であれば親水性の環境で疎水性のものを(疎水性の相互作用の利用)、また、無機超微粒子が酸性のものであれば塩基性(酸-塩基相互作用の利用)のものを選定すると、無機超微粒子表面へ吸着する量を増加させることができる。

【0140】上記(2)の手法では、先に例示したカップリング剤を必要であれば酸又は塩基触媒の存在下で無機超微粒子の表面の極性基と重縮合反応させることで容易に導入することができる。この際、使用可能なカップリング剤としては、先に疎水化処理の際に列挙したものに加え、末端や側鎖にアルコキシ基を導入したモノマー、オリゴマー、ポリマーも使用することができる。

【0141】上記(3)の無機超微粒子表面へのポリマーのグラフト化反応は、以下の3つに大別される。

【0142】(3a)ポリマー成長末端を無機超微粒子で補足させる方法

無機超微粒子の表面に存在する水酸基($-\text{OH}$)はラジカルなどの活性種を補足する作用があるため、例えば、無機超微粒子の存在下で多官能モノマー又はオリゴマーの重合反応を行うか、或いは、多官能モノマー又はオリゴマーの重合系に無機超微粒子を添加することにより微粒子表面に重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーを結合させることができる。塊状重合な

ど、モノマー中に微粒子を練りこんで重合反応を行うときには有効であるが、結合の効率は悪い。

【0143】(3b) 無機超微粒子の表面から重合反応を開始させる方法

ラジカル重合開始剤などの重合開始活性種を予め無機超微粒子の表面に形成しておき、多官能モノマー又はオリゴマーを用いて微粒子表面からポリマーを成長させる方法である。高分子量の重合反応性ポリマー鎖が得られやすいが、連鎖移動等の制御が困難である。

【0144】(3c) 反応性基を持つポリマーと無機超微粒子表面の水酸基を結合させる方法

2官能以上の反応性基を有するポリマーを用い、当該ポリマー末端の反応性基と無機超微粒子表面の水酸基とを直接結合させるか、或いは、ポリマー末端の反応性基又は無機超微粒子表面の水酸基のいずれか又は両方に他の反応性基を結合させた後に結合させる方法である。ポリマーとして多くの種類を用いることができ、比較的簡便な操作で結合効率も良好である。

【0145】無機超微粒子表面へポリマーを結合させる方法は、粒子表面の水酸基と反応性基を持つポリマー間の脱水重縮合反応を利用するため、ポリマー及びその溶液中に無機超微粒子を分散させて80℃以上で3時間以上加熱する。

【0146】重合性官能基を有する無機超微粒子(B)は市販品として入手することも可能である。そのような市販品としては、例えば、フランスのクラリアント社(Clariant Corp.)が商品名ハイリンクOG(Highlink OG)シリーズとして供給する表面処理SiO₂微粒子のうち、エチレン性不飽和結合や水酸基やアミノ基などの反応性基を含有する反応性有機基を結合させた製品を例示することができる。より具体的に、エチレン性不飽和結合を有する製品としては、SiO₂微粒子表面のシラノール基に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのような水酸基含有(メタ)アクリレートをエーテル結合させたものがある。水酸基を有する製品としては、SiO₂微粒子表面のシラノール基にエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール類、グリセロール、トリメチロールプロパンのような多価アルコール、或いは、アルコキシシランをエーテル結合させたものがある。アミノ基を有する製品としては、SiO₂微粒子表面のシラノール基に、エタノールアミンのような水酸基含有アミンをエーテル結合させたものがある。

【0147】このようにして、無機超微粒子の表面に、重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー構造の部分を導入できる。無機超微粒子(B)が十分な硬化反応性を発現するためには、無機超微粒子(B)の粒子部分100重量部当たり、その表面に導入された重合性官能基を有する部分(重合性官能基が粒子表面に

直接結合している場合には、該重合性官能基そのもの)が1重量部以上の割合で存在していることが好ましい。なお、無機超微粒子(B)に結合している重合性官能基の量は、元素分析法により測定できる。

【0148】また、無機超微粒子(B)の表面に存在する重合性官能基の導入部分は、数平均分子量が300~20000の範囲にあることが好ましい。

【0149】無機超微粒子(B)が、一粒子中に2個以上の電離放射線硬化性基及び/又は1個以上の熱硬化性極性基を有する場合には、架橋反応により十分な硬化性を示すので好ましい。

【0150】無機超微粒子(B)が重合性官能基を有する場合には、当該無機超微粒子の配合割合は、コーティング組成物中にフッ素含有成分(b)が実質的に配合されている限り特に限定されないが、フッ素含有成分を含むバインダー系、無機超微粒子及びその他の成分を含む固形分全量に対して、0.1~99.5重量%の広い範囲で調節することができる。ここで、コーティング組成物の固形分とは溶剤以外の全ての成分であり、液状のモノマー及びオリゴマーも固形分に含まれる。

【0151】無機超微粒子(B)が重合性官能基を有する場合には、本発明のコーティング組成物を硬化させる時に、バインダー成分だけでなく無機超微粒子も共有結合を形成するので、無機超微粒子を多量に配合しても塗膜は脆くなりやすく、成膜性を維持することができる。

【0152】コーティング組成物中の無機超微粒子(B)は、フッ素含有成分の屈折率低下作用に全く又は僅かしか影響しない少量でも塗膜を引き締める効果が十分に得られるが、引き締め効果が不十分な場合には必要に応じて比較的多量に配合することができる。また、無機超微粒子の配合割合が大きくなると、コーティング組成物中のフッ素含有成分が希釈されてフッ素含有成分による屈折率低下作用が減弱してくるが、その代わりに、塗膜中にマイクロボイドが形成されるようになり、当該マイクロボイドの作用によって塗膜の屈折率が低下して空気の屈折率に近づいていくので、フッ素含有成分とマイクロボイドの協調によって低い屈折率が得られる。

【0153】コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が固形分全量に対して50重量%以下の範囲では塗膜中にマイクロボイドは通常形成されず、主にフッ素含有成分の作用によって塗膜の屈折率を低くすることができる。コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が固形分全量に対して50重量%を超えると、コーティング組成物の組成にもよるが塗膜中にマイクロボイドが形成されるようになり、フッ素含有成分及びマイクロボイド両方の作用により塗膜の屈折率を低くすることができる。コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が固形分全量に対して75重量%以上になると、フッ素含有成分の作用が残っているが、マイクロボイドの屈折率低下作用が相対的に強くなる。

【0154】このように、コーティング組成物中の無機超微粒子の配合割合が高くなると、フッ素含有成分による塗膜の屈折率低下作用は減弱するが、当該フッ素含有成分が塗膜の屈折率低下に貢献し、無機超微粒子がフッ素含有成分による塗膜の硬度及び強度の低下を阻止することには変わらない。

【0155】本発明に係るコーティング組成物は、必須成分として、上記フッ素含有成分(a)及び上記無機超微粒子(B)を含有するが、さらに必要に応じて、上記したようなフッ素含有成分(a)以外のバインダー成分のほかにも、塗工液に調製するための溶剤、重合開始剤、硬化剤、架橋剤、紫外線遮断剤、紫外線吸収剤、表面調整剤(レベリング剤)、或いは、その他の成分を配合しても良い。

【0156】重合開始剤は、本発明において必ずしも必要ではない。しかし、フッ素含有成分(a)、無機超微粒子(B)、及び、任意成分である他のバインダー成分の電離放射線硬化性基が、電離放射線照射によって直接重合反応を生じにくい場合がある。このような場合には、バインダー成分及び無機超微粒子の反応形式に合わせて、適切な開始剤を用いるのが好ましい。

【0157】例えば、フッ素含有成分(a)が電離放射線硬化性基であるエチレン性不飽和結合を有する場合には、光ラジカル重合開始剤を用いる。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。より具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルエーテル、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、及び、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテルはイルガキュアー184(Irgacure 184)の商品名でチバスペシャリティーケミカルズ(株)から入手できる。

【0158】光ラジカル重合開始剤を用いる場合には、フッ素含有成分を主体とするバインダー成分の合計10

0重量部に対して、光ラジカル重合開始剤を通常は3〜15重量部の割合で配合する。

【0159】硬化剤は、フッ素含有成分(b)、及び、任意成分である他のバインダー成分の熱硬化性極性基の熱硬化反応を促進するために配合される。熱硬化性極性基が水酸基である場合には、硬化剤として、通常、メチロールメラミン等の塩基性基を有する化合物、金属アルコキシド等の加水分解により水酸基を発生する加水分解性基を有する化合物が用いられる。

【0160】塩基性基としては、アミン、ニトリル、アミド、イソシアネート基が好ましく用いられ、加水分解性基としては、アルコキシ基が好ましく用いられるが、後者の場合は、特に、下記式(4)で表されるアルミニウム化合物とその誘導体が水酸基との相性が良く、特に好ましく用いられる。

【0161】 $AlR_3 \cdots (4)$

(式中、Rは、同一であっても異なってもよく、ハロゲン、炭素数10以下、好ましくは4以下のアルキル、アルコキシ、アリールオキシ又はヒドロキシであり、これらの基は全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていても良い。)

上記式(4)で表される化合物は、アルミニウム化合物、及び/又はそこから誘導されるオリゴマー、及び/又は錯体や無機又は有機酸のアルミニウム塩の中から選定することができる。具体的には、アルミニウム-sec-ブトキシド、アルミニウム-isopropoxyド、及び、そのアセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アルコールアミン類、グリコール類、及び、それらの誘導体との錯体等を挙げることができる。

【0162】また、フッ素含有成分(a)又は他のバインダー成分の熱硬化性極性基がエポキシ基である場合には、コーティング組成物中に、硬化剤として、通常、多価カルボン酸無水物、又は、多価カルボン酸を用いる。

【0163】多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸などの脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノントラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリット、グリセリントリトリメリットなどのエステル基含有酸無水物を挙げることができ、特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸無水物を挙げることができる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

【0164】また、本発明に用いられる多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサトリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0165】硬化剤を用いる場合には、フッ素含有成分を主体とするバインダー成分の合計100重量部に対して、硬化剤を通常は0.05～30.0重量部の割合で配合する。

【0166】架橋剤は、フッ素含有成分(a)を含むバインダー成分の分子同士、バインダー成分と無機超微粒子(B)の間、及び、無機超微粒子(B)同士の架橋反応を促進するための成分である。例えば、フッ素含有成分(a)の熱硬化性極性基が水酸基の場合には、上述したアルミニウムキレートが好ましく用いられる。

【0167】フッ素含有成分として液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーを比較的多量に用いる場合には、当該フッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーが塗工液に調製するための液状媒体としても機能し得るので、溶剤を用いなくてもコーティング組成物の固形成分を溶解、分散、又は希釈して塗工液の状態に調製できる場合がある。従って、本発明において溶剤は必ずしも必要ではないが、固形成分を溶解分散し、濃度を調整して、塗工適性に優れた塗工液を調製するために溶剤を使用する場合が多い。

【0168】本発明のコーティング組成物の固形成分を溶解分散するために用いる溶剤は特に制限されず、種々の有機溶剤、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0169】本発明においては、ケトン系の有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面积塗膜を容易に得ることができる。

【0170】反射防止膜の支持層であるハードコート層にアンチグレア層としての機能を付与するために当該ハードコート層の表面を微細凹凸に形成し、その上に、中屈折率層又は高屈折率層を介して又は介さずに本発明に

係るコーティング組成物を塗布して低屈折率層を形成する場合がある。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、このような微細凹凸の表面にも均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。

【0171】ケトン系溶剤としては、1種のケトンからなる単独溶剤、2種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、1種又は2種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を1種又は2種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。

【0172】また、溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作业に適した濃度に希釈するのが好ましい。本発明においては、固形成分と溶剤の合計量を100重量部とした時に、全固形成分0.5～50重量部に対して、溶剤を50～95.5重量部、さらに好ましくは、全固形成分10～30重量部に対して、溶剤を70～90重量部の割合で用いることにより、特に分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

【0173】上記各成分を用いて本発明に係るコーティング組成物を調製するには、塗工液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、コーティング組成物が得られる。

【0174】こうして得られたコーティング組成物は、少なくとも、(A)分子中に電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の一方又は両方を持つフッ素含有成分(a)を含む1種又は2種以上のバインダー成分からなり、全体として電離放射線で硬化する官能基及び熱硬化する極性基の両方を含有するバインダー系、及び、(B)塗工液に調製するための液状媒体中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子を含有してなるものである。

【0175】このコーティング組成物は、保存用の高濃度の時には、無機超微粒子がコロイド状に分散していても良いが、溶剤又は液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーの量を増量して塗工可能な最終濃度に調整した時には、塗工液中でコロイド状の形態で均一に分散する。

【0176】本発明に係るコーティング組成物を塗工可能な最終濃度に調整することにより、フッ素含有成分(a)を含むバインダー系(A)を含有すると共に、無

機超微粒子(B)がコロイド状に分散してなる液状のコーティング組成物が得られる。

【0177】この液状のコーティング組成物は、液状媒体として溶剤を用いる場合には、当該溶剤中に、フッ素含有成分(a)を含むバインダー系(A)が溶解又は分散している共に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子(B)がコロイド状に分散してなる形態をとる。

【0178】また、バインダー成分として液状のフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーを用い、溶剤を用いない場合には、当該バインダー成分であるフッ素含有モノマー及び／又はオリゴマーからなる液状媒体中に、サブミクロンオーダーの無機超微粒子(B)がコロイド状に分散してなる形態をとる。

【0179】被塗工体の表面に対してコーティング組成物に十分な密着性を付与するためには、極性基を有するフッ素含有成分(a)及びそれ以外の極性基を有するバインダー成分の量を調節し、コーティング組成物中に存在する熱硬化性極性基の量を、電離放射線硬化性基と熱硬化性極性基の総量を100モル%とした時に5～80モル%とするのが好ましい。コーティング組成物中に存在する熱硬化性極性基の量が多いほど密着性は向上するが、その量が多くなり過ぎると、コーティング組成物中に含有される電離放射線硬化性基の量が相対的に少なくなるため、塗膜の硬度、強度の向上が期待できなくなる、或いは、電離放射線硬化による高速硬化が不可能となり生産性が落ちるといった不都合が生じる。また、熱硬化性極性基の量が多過ぎる場合には、コーティング組成物の塗工液中でバインダー成分と無機超微粒子との水素結合が多く形成される結果、ゲル化を起こすおそれがある。

【0180】このコーティング組成物は、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキシ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法で基材等の支持体上に塗布することができる。

【0181】本発明のコーティング組成物を塗布する支持体は特に制限されない。好ましい基材としては、例えば、ガラス板；トリアセテートセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテル；トリメチルペンテン；ポリエーテルケトン；(メタ)アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。基材の厚さは、通常25 μ m～1000 μ m程度であり、好ましくは50 μ m～190 μ mである。

【0182】コーティング組成物の塗工液を基材等の被塗工体の表面に直接、或いは、ハードコート層や光透過

性の防眩層等の他の層を介して塗布し、乾燥させることによって、熱硬化性を有する極性基の作用により被塗工体表面に対する密着性に優れた塗膜が得られる。

【0183】また、この塗布の際に、本発明に係るコーティング組成物は、塗工適性に優れ、被塗工体の表面に、容易に薄く広く且つ均一に塗布することができるので、均一な大面積薄膜を形成できる。特に、ケトン系溶剤を用いると蒸発速度が適度で、塗膜の乾燥むらが生じ難いので、均一な大面積薄膜を特に形成しやすい。

【0184】得られた塗膜を、オープン等の加熱手段を必要に応じて使用して乾燥し、電離放射線を照射すると、電離放射線硬化性基の作用により硬化し、屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、且つ、透明性にも優れた塗膜が得られる。無機超微粒子(B)が電離放射線硬化性基を有する場合には、塗膜に電離放射線を照射する時にフッ素含有成分(A)と無機超微粒子(B)が共有結合を形成し、塗膜がさらに強固になる。

【0185】本発明において、コーティング組成物の塗膜を熱硬化させることは必須ではないが、塗膜を所定温度以上に加熱することにより熱硬化性極性基も直接、或いは、硬化剤等を介して架橋結合を形成するので、塗膜を熱硬化させることによって、硬度及び強度をさらに向上させることができる。無機超微粒子(B)が、フッ素含有成分と同様に熱硬化性極性基を有する場合には、熱硬化反応時にフッ素含有成分(A)と無機超微粒子(B)が共有結合するので、塗膜がさらに強固になる。

【0186】なお、コーティング組成物中のフッ素含有成分(A)又は無機超微粒子(B)の少なくとも一方、好ましくは両方が、電離放射線硬化性基又は熱硬化性極性基を2つ以上有する場合には、塗膜を硬化させることによって、フッ素含有ポリマー同士、無機超微粒子同士、及びフッ素含有ポリマーと無機超微粒子相互の間に架橋構造を有する塗膜が形成される。

【0187】このようにして得られた塗膜は、サブミクロンオーダーの無機超微粒子がフッ素を含有する硬化バインダー中に均一に混合されてなるものであるが、好ましくは、フッ素含有成分や同時に加えるフッ素非含有成分と無機超微粒子とが共有結合した構造を有しており、さらに必要に応じてその他の成分を含有している。

【0188】この塗膜は、硬化したバインダーが無機超微粒子(B)の凝集力と硬さによって引き締められることによって、十分な膜硬度と膜強度が付与されているので、バインダーのフッ素含有率が高い場合でも、実用上耐え得る硬度と強度を有している。硬化しているバインダーと無機超微粒子とが共有結合することによって、膜硬度と膜強度はさらに向上する。塗膜のバインダーが架橋構造を形成し、好ましくは塗膜のバインダーと共に無機超微粒子も架橋構造を形成している場合には、膜硬度、膜強度、耐久性などの諸物性が特に優れているので

好ましい。さらに、金属酸化物微粒子のサイズはサブミクロンオーダーなので、塗膜の透明性にも優れている。

【0189】本発明によって得られる塗膜は、フッ素を多量に含有して屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、且つ、透明性にも優れており、さまざまな用途の光学薄膜として利用することができ、特に反射防止膜の低屈折率層として好適に利用することができる。

【0190】本発明によれば、塗膜の屈折率が1.45以下でありながら、又は、塗膜中に含まれるフッ素原子の数が、当該塗膜中に含まれる炭素原子の数と同量以上でありながら、十分な硬度及び強度を有する塗膜が得られる。なお、塗膜中のフッ素及び炭素の原子数は、元素分析法で測定することができる。

【0191】本発明によれば、基材上に直接又は他の層を介して膜厚が0.05~0.3 μ mの塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が0.1%以内になるように抑制することができる。

【0192】また、本発明によれば、基材上に直接又は他の層を介して膜厚が0.05~0.3 μ mの塗膜を形成した時に、屈折率を1.45以下に調節し、且つ、スチールウールの#0000番を用いて膜表面を20回擦ることによりヘイズの変化が認められる荷重値を1Kg以上とすることができ、非常に低い屈折率、高い透明性、及び、実用上耐え得る硬度及び強度を兼ね備えた塗膜が得られる。

【0193】また、本発明によれば、基材上に直接又は他の層を介して膜厚が0.05~0.3 μ mの塗膜を形成した時に、屈折率が1.45以下で、且つ、スチールウールの#0000番を用いて200g荷重で膜表面を20回擦る前後のヘイズの変化を5%以下とすることができ、非常に低い屈折率、高い透明性、及び、実用上耐え得る硬度及び強度を兼ね備えた塗膜が得られる。

【0194】次に、本発明に係る塗膜を適用した反射防止膜の具体例について説明する。本発明に係る塗膜は、光透過性を有し、且つ、二層以上積層する場合には互いに屈折率の異なる層（光透過層）を一層以上積層してなる単層型又は多層型反射防止膜のうちの一層を形成するのに用いることができ、特に低屈折率層として好適であり、反射防止膜の最外層を形成するのに用いられる。なお、本発明においては、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。

【0195】反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、本発明に係る塗膜をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と本発明に係る塗膜の屈折

率のバランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られる。従って、本発明に係る塗膜は、単層の反射防止膜としても有効に機能する場合がある。

【0196】本発明に係る塗膜は、特に、液晶表示装置（LCD）や陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に低屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

【0197】図1は、本発明に係る塗膜を光透過層として含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例（101）の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2（2R、2G、2B）とブラックマトリックス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、バックライト側のガラス基板6の一面に透明電極層7を設け、バックライト側のガラス基板とカラーフィルターとを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶12を封入し、背面側のガラス基板6の外面に配向膜9を形成し、表示面側のガラス基板1の外面に偏光フィルム10を貼り付け、後方にバックライトユニット11を配置したものである。

【0198】図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール（PVA）等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース（TAC）等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

【0199】ここで、液晶表示装置等のように内部から射出する光を拡散させて眩しさを低減させるために、ハードコート層16は、当該ハードコート層の表面を凹凸形状に形成したり或いは当該ハードコート層に無機や有機のフィラーを分散させて表面に凹凸形状を付与した防眩層（アンチグレア層）としてもよい。また、ハードコート層16は有機や無機のフィラーを分散させることにより内部拡散性を持つ層としても良い。ハードコート層は二層以上の多層で構成しても良く、前記ハードコート層を適宜組み合わせる用いることができる。

【0200】多層型反射防止膜17の部分は、バックライト側から鑑賞側に向かって中屈折率層18、高屈折率層19、低屈折率層20が順次積層された3層構造を有している。多層型反射防止膜17は、高屈折率層19又は中屈折率層18と低屈折率層20が順次積層された2層構造であってもよい。なお、ハードコート層16の表

面が凹凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層型反射防止膜17も図示のように凹凸形状となる。また、高屈折率層19や中屈折率層18がハードコート性を有し、ハードコート層を兼ねる場合もある。

【0201】低屈折率層20は、高屈折率層19の上に本発明に係るコーティング組成物を塗布し、乾燥し、光硬化させて形成した塗膜であり、屈折率を1.46以下、好ましくは1.41以下とすることができ、1.20程度まで下げることが可能である。また、中屈折率層18及び高屈折率層19は、化学蒸着法(CVD)や物理蒸着法(PVD)などの蒸着法により形成した酸化チタンや酸化ジルコニウムのような屈折率の高い無機酸化物の蒸着膜としたり、或いは、酸化チタンのような屈折率の高い無機酸化物微粒子を分散させた塗膜とすることができ、中屈折率層18には屈折率1.46~1.80の範囲の光透過層、高屈折率層19には屈折率1.65以上の光透過層が使用される。

【0202】さらに、帯電防止性或いは静電性を付与する必要がある場合には、導電性層を基材フィルム上に設けてもよく、また、ハードコート層中に導電性粒子を含有させてもよく、更にまた、中屈折率層や高屈折率層に分散させる屈折率の高い無機酸化物微粒子自体に導電性を有するものを用いることによって同様の特性を得ることができる。更に、導電性を有する上記いずれかの層を2種以上組み合わせてもよい。

【0203】この反射防止膜の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光灯の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、外光がディスプレイ表面に映り込んだり、眩しく光ったりする状態であるのを、ハードコート層16の凹凸による光散乱効果によって外光の反射光が軽減し、表示の視認性がさらに向上する。

【0204】液晶表示装置101の場合には、偏光素子12と保護フィルム13、14からなる積層体に屈折率を1.46~1.80の範囲で調節した中屈折率層18と屈折率を1.65以上に調節した高屈折率層19を形成し、さらに本発明に係るコーティング組成物を塗布して低屈折率層20を設けることができる。そして、反射防止膜17を含む偏光フィルム10を接着剤層15を介して鑑賞側のガラス基板1上に貼着することができる。

【0205】これに対し、CRTの表示面には配向板を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRTの表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布しなくて済む。

【0206】光透過性を有する基材フィルム的一面又は両面に直接或いは他の層を介して、光透過性を有し、且

つ、屈折率が調節された光透過層を一層以上積層し、二層以上積層する場合には互いに屈折率が異なる2種類以上の光透過層を積層した組み合わせとし、当該光透過層のうちの少なくとも一つを本発明に係る塗膜で形成することにより、反射防止フィルムが得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要がある、できるだけ透明に近いものが好ましい。

【0207】図3は、本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例(102)の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム102は、光透過性を有する基材フィルム21の一面側に、高屈折率層22を形成し、さらに当該高屈折率層の上に本発明に係るコーティング組成物を塗布して低屈折率層23を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層と低屈折率層の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、低屈折率層だけでなく中屈折率層も、本発明に係るコーティング組成物を塗布して形成することができる。

【0208】

【実施例】(実施例A)

(実施例A1:コーティング組成物の調製)熱硬化性極性基を持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートとを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

【0209】水酸基含有熱硬化型フッ素含有ポリマーである商品名オプスターJN7217(ジェイエスアール(株)製;固形分3重量%;屈折率1.40;JS-1溶液)10.0重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製)0.1重量部を溶解した後、コロイダルシリカ(商品名MIBK-ST;日産化学(株)製;固形分30重量%;一次粒子径10nm;メチルイソブチルケトン溶液)0.67重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア184(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)0.02重量部、及び、熱重合用硬化剤として商品名ALCH-TR(川研ファインケミカルズ(株)製)0.02重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。バインダー成分とコロイダルシリカの重量比は2:1だった。

【0210】(実施例A2:コーティング組成物の調製)電離放射線硬化性基を持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートとを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

【0211】電離放射線硬化型フッ素含有成分である商品名オプスターJM5010(ジェイエスアール(株)製;固形分10重量%;屈折率1.41;メチルエチルケトン溶液)10.0重量部に、ペンタエリスリトール

トリアクリレート（日本化薬（株）製）0.2重量部を溶解した後、コロイダルシリカ（商品名MIBK-S T；日産化学（株）製；固形分30重量%；一次粒子径10nm；メチルイソブチルケトン溶液）2重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア184（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）0.06重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。バインダー成分とコロイダルシリカの重量比は2：1だった。

【0212】（実施例A3：コーティング組成物の調製）電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートとを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

【0213】（A3-1）フッ素ポリマーの合成
 $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ の10重量%トリクロロトリフルオロエタン溶液50重量部を冷却管を取り付けたガラス容器に入れ、開始剤のアゾビスイソブチロニトリル 0.2重量部を溶解して、窒素雰囲気下で80℃で24時間攪拌して重合反応を行った。24時間後、低沸点物を減圧留去して、無色透明のポリマー4.5gを得た。

【0214】得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶解して得られた溶液（固形分：10重量%）30重量部に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 0.8重量部を添加し、室温で3時間反応させることで、ポリマーの水酸基の一部にメタクリロイル基を導入した。

【0215】3時間後、反応溶液をヘキサンで洗浄することで未反応物を除去し、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素含有ポリマーを得た。このポリマーのGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は約30,000であった。

【0216】（A3-2）コーティング組成物の調製
 得られた上記フッ素含有ポリマーの10重量%メチルイソブチルケトン溶液10重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製）0.2重量部を溶解した後、コロイダルシリカ（商品名MIBK-S T；日産化学（株）製；固形分30重量%；一次粒子径10nm；メチルイソブチルケトン溶液）2重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア184（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）0.06重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。バインダー成分とコロイダルシリカの重量比は2：1だった。

【0217】（比較例A1：コーティング組成物の調製）コロイダルシリカを添加しなかったことを除き、実施例A1と同様の組成及び手順でコーティング組成物を得た。

【0218】（比較例A2：コーティング組成物の調

製）コロイダルシリカを添加しなかったことを除き、実施例A2と同様の組成及び手順でコーティング組成物を得た。

【0219】（比較例A3：コーティング組成物の調製）実施例A1において、コロイダルシリカの代わりに、非コロイド状のシリカ超微粒子（商品名アエロジルR971、日本アエロジル（株）製）0.2重量部の分散体を用いたことを除き、実施例A1と同様にしてコーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を用いて塗膜を形成したが、顔料の凝集により透明な塗膜が得られなかったため、後述する屈折率、反射率、その他の測定はできなかった。

【0220】（実施例A4：単層型反射防止膜の作製）（A4-1）透明ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液（A4-1）をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4μmの透明ハードコート層を形成し、ハードコート基材A4-1を得た。

＜ハードコート用塗工液（A4-1）＞

・ペンタエリスリトールトリアクリレート：20.0重量部

・光重合開始剤（商品名イルガキュア184；チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）：1.0重量部

・メチルイソブチルケトン：80重量部

（A4-2）防眩性付与ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液（A4-2）をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4μmの透明ハードコート層を形成し、防眩性付与ハードコート基材A4-2を得た。

＜ハードコート用塗工液（A4-2）＞

・ペンタエリスリトールトリアクリレート：30.0重量部

・セルロースアセテートプロピオネート：0.4重量部

・ポリスチレンビーズペースト（商品名SX-130、綜研化学（株）製）：10.0重量部

・光重合開始剤（商品名イルガキュア184；チバスペシャリティーケミカルズ（株）製）：1.0重量部

・メチルイソブチルケトン：72.0重量部

（A4-3）低屈折率層の形成

実施例A1、A2、A3及び比較例A1、A2、A3のコーティング組成物を、前記工程で作製したハードコート基材A4-1及びA4-2のハードコート層上にバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブ

を光源に用いて300 mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルムA4-3a、A4-3bを得た。当該低屈折率層の膜厚は、分光光度計（島津製作所（株）製）で反射率を測定した時に550 nm付近に最低反射率が来るように設定した。

【0221】（実施例A5：単層型反射防止膜の作製）上記実施例A4と同様の手法で、実施例A1乃至A3のコーティング組成物を、前記ハードコート基材A4-1及びA4-2のハードコート層上に塗布し、乾燥後、UV照射を行って硬化させた。その後、加熱硬化を施さなかった以外は、実施例A4と同様の手法で低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルムA5-3a、A5-3bを得た。

【0222】（評価方法）以下に示す各評価を行った。評価結果を第1表及び第2表に示す。

【0223】（1）塗膜の屈折率

実施例A1、A2、A3及び比較例A1、A2、A3のコーティング組成物をシリコンウエハー上にスピンコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン（株）製）のHバルブを光源に用いて500 mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して、膜厚0.1 μmの塗膜を得た。この塗膜の屈折率を、分光エリプソメーター（UVISEL；ジョバンイーボン社製）を用い、ヘリウムイオンレーザー光の波長633 nmで測定した。

【0224】（2）塗膜中のフッ素原子数と炭素原子数の比（F/C比）

イギリス VG Scientific社製のX線光電子分光装置ESCALAB 220i-XLを用いる元素分析法により、以下の測定条件で上記（1）で得られた塗膜中のフッ素原子（F）と炭素原子（C）の比率を測定した。

<装置の設定>

- ・X線源：Al Kα（モノクロ比）
- ・X線出力：200 W（10 kV、20 mA）
- ・使用レンズ：Large Area XL
- ・帯電中和：電子中和銃、+4 V、中和補助マスク使用

（Al導電性テープ）

- ・光電子脱出角度：90°（試料法線）
 - ・測定室内真空度：約 3.0×10^{-7} Pa
 - ・試料表面クリーニング：Ar⁺ イオンエッチング
- <測定条件>ナローズキャンスペクトル法を用いた。

a) C 1s軌道

- ・測定エネルギー範囲：275～295 eV（総合エネルギーの範囲）

- ・測定点数：201点

- ・ステップサイズ：0.10 eV

- ・スキャン回数：7回

- ・パスエネルギー：20 eV

b) F 1s軌道

- ・測定エネルギー範囲：675～695 eV（総合エネルギーの範囲）

- ・測定点数：201点

- ・ステップサイズ：0.10 eV

- ・スキャン回数：5回

- ・パスエネルギー：20 eV

<F/C比の決定>測定範囲内に含まれるFとCの強度比によりF/C比を決定した。

【0225】（3）反射率

反射防止フィルムA4-3a及びA4-3bの反射率を、分光光度計（島津製作所（株）製）で測定した。

【0226】（4）ヘイズ

反射防止フィルムA4-3a及びA4-3bのヘイズを、濁度計（NDH2000；日本電色工業（株）製）で測定した。

【0227】（5）膜硬度

反射防止フィルムA4-3a及びA4-3b、更に反射防止フィルムA5-3a及びA5-3bの表面を、スチールワールの#0000番を用いて200～1 kg荷重で20回擦り、ヘイズが変化した時の荷重値を検出した。

【0228】

【表1】

第1表

使用組成物	屈折率	F/C比	反射防止フィルムA4-3a			反射防止フィルムA4-3b		
			反射率	ヘイズ	膜硬度	反射率	ヘイズ	膜硬度
実施例A1	1.43	1.5	1.5	1.3	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
実施例A2	1.43	1.3	1.5	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
実施例A3	1.45	1.2	1.7	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
比較例A1	1.41	1.5	1.3	1.3	300 g	1.0	18.3	300 g
比較例A2	1.42	1.3	1.4	1.3	300 g	1.1	19.0	300 g
比較例A3	—	—	—	—	—	—	—	—

【0229】

【表2】

第2表

使用組成物	反射防止フィルム A5-3a	反射防止フィルム A5-3b
	膜硬度	膜硬度
実施例A1	800g	800g
実施例A2	800g	800g
実施例A3	500g	500g

【0230】(実施例B)

(実施例B1: コーティング組成物の調製) 電離放射線硬化性基を持つフッ素含有ポリマーと、電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基を併せ持つフッ素非含有多官能アクリレートと、重合性基を有するコロイダルシリカを組み合わせたコーティング組成物を調製した。

【0231】電離放射線硬化型フッ素含有ポリマーである商品名オブスターJM5010(ジェイエスアール(株)製; 固形分10重量%; 屈折率1.41; メチルイソブチルケトン溶液)10.0重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製)0.2重量部を溶解した後、重合性基を有するコロイダルシリカ(商品名Highlink OG108; クラリアントジャパン(株)製; シリカ: モノマー成分=30:70(重量比); モノマー種: トリプロピレングリコールジアクリレート)6.0重量部を加えて混合し、さらに、光重合開始剤として商品名イルガキュア184(チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)0.02重量部、及び、熱重合用硬化剤として商品名ALCH-TR(川研ファインケミカルズ(株)製)0.02重量部を溶解して、コーティング組成物を得た。

【0232】重合性基を有するコロイダルシリカである商品名Highlink OG108は、モノマー中にコロイダルシリカが分散されており、そのモノマーの一部がコロイダルシリカにグラフトしている製品である。グラフトしているモノマー量は、コロイダルシリカの10重量%以上である。また、バインダー成分とシリカの比は、フッ素含有成分とHighlink OG108の合計量と、Highlink OG108のシリカ量の比であらわされ、3:1(バインダー成分: シリカ)であった。

【0233】(実施例B2)

(B2-1) 反応性超微粒子の調製

コロイダルシリカ(商品名MIBK-ST; 日産化学(株)製; 固形分30重量%; 一次粒子径10nm; メチルイソブチルケトン溶液)10重量部に、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM5103; 信越化学工業(株)製)0.1重量部、酢酸0.01重量部を添加し、80℃で12時間、加熱攪拌することで、上記シランカップリング剤の一部をコロイダルシリカ上に共有結合させた。

【0234】(B2-2) コーティング組成物の調製
得られた反応性コロイダルシリカ(熱重量分析法により300℃まで昇温させて残った固形分は34重量%)1.18重量部を、実施例1で用いたのと同様のフッ素

含有成分(商品名オブスターJM5010)10.0重量部とペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製)0.2重量部を溶解した溶液中に分散し、コーティング組成物を得た。バインダー成分とシリカの重量比は、3:1だった。

【0235】(比較例B1) 実施例B1のフッ素系バインダー成分にコロイダルシリカを加えずに、そのままコーティング液として用いた。

【0236】(比較例B2)

(比B2-1) 非コロイド状反応性超微粒子の調製

非コロイド状のシリカ超微粒子(商品名アエロジルR971、日本アエロジル(株)製)10重量部に、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM5103; 信越化学工業(株)製)0.1重量部、酢酸0.01重量部を添加し、80℃で12時間、加熱攪拌することで、上記シランカップリング剤の一部を非コロイド状シリカ超微粒子の上に共有結合させた。

【0237】(比B2-2) コーティング組成物の調製
上記比B2-1で得られた非コロイド状反応性シリカ超微粒子の粉体3重量部をメチルイソブチルケトン70重量部に分散させた。実施例B1で用いたフッ素含有成分(商品名オブスターJM5010; ジェイエスアール(株)製)10.0重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製)0.2重量部を溶解した後、上記非コロイド状反応性シリカ超微粒子の分散液0.4重量部を加えて、コーティング組成物を得た。しかし、顔料の凝集により透明な塗膜が得られなかったため、後述する屈折率、反射率、その他の測定はできなかった。

【0238】(実施例B3)

(B3-1) 反応性超微粒子の調製

実施例B2で用いたのと同じコロイダルシリカ(商品名MIBK-ST)10重量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート0.1重量部を添加し、120℃で1時間、加熱還流することで、上記モノマーの一部をコロイダルシリカ上に固定させた。

【0239】(B3-2) コーティング組成物の調製
実施例B1で用いたのと同様のフッ素含有成分(商品名オブスターJM5010)10.0重量部にペンタエリスリトールトリアクリレート0.2重量部を溶解した後、上記の反応性コロイダルシリカ1.29重量部を添加し、コーティング組成物を得た。バインダー成分とシリカの重量比は、3:1だった。

【0240】(実施例B4: 単層型反射防止膜の作製)

(B4-1) 透明ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液 (B4-1) をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置 (フュージョンUVシステムズジャパン (株) 製) のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4 μ mの透明ハードコート層を形成し、ハードコート基材B4-1を得た。

<ハードコート用塗工液 (B4-1)>

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：20.0重量部

・光重合開始剤 (商品名イルガキュア184；チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製)：1.0重量部

・メチルイソブチルケトン：80重量部

(B4-2) 防眩性付与ハードコート層の形成

トリアセチルセルロース基材上に、以下の組成からなるハードコート用塗工液 (B4-2) をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置 (フュージョンUVシステムズジャパン (株) 製) のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4 μ mの透明ハードコート層を形成し、防眩性付与ハードコート基材B4-2を得た。

<ハードコート用塗工液 (B4-2)>

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：30.0重量部

・セルロースアセテートプロピオネート：0.4重量部

・ポリスチレンビーズペースト (商品名SX-130、綜研化学 (株) 製)：10.0重量部

・光重合開始剤 (商品名イルガキュア184；チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製)：1.0重量部

・メチルイソブチルケトン：72.0重量部

(B4-3) 低屈折率層の形成

実施例B1乃至B3、実施例A2、比較例B1及びB2のコーティング組成物を、前記工程で作製したハードコート基材B4-1及びB4-2のハードコート層上にバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置 (フュージョンUVシステムズジャパン (株) 製) のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルムB4-3a、B4-3bを得た。当該低屈折率層の膜厚は、分光光度計 (島津

製作所 (株) 製) で反射率を測定した時に550nm付近に最低反射率が来るように設定した。

【0241】 (実施例B5：単層型反射防止膜の作製) 上記実施例B4と同様の手法で、実施例B1乃至B3のコーティング組成物を、前記ハードコート基材B4-1及びB4-2のハードコート層上に塗布し、乾燥後、UV照射を行って硬化させた。その後、加熱硬化を施さなかった以外は、実施例A4と同様の手法で低屈折率層を形成し、反射防止膜の形成された反射防止フィルムB5-3a、B5-3bを得た。

【0242】 (評価方法) 以下に示す各評価を行った。評価結果を第3表及び第4表に示す。なお、実施例B1乃至B3で用いられる反応性超微粒子による効果を非反応性超微粒子と比較するために、実施例A2のコーティング組成物 (非反応性コロイダルシリカを含有している) についても評価を行なった。

【0243】 (1) 塗膜の屈折率

実施例B1乃至B3、実施例A2、比較例B1及びB2のコーティング組成物を、シリコンウエハー上にスピナーで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置 (フュージョンUVシステムズジャパン (株) 製) のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させた後、80℃で1時間加熱して、膜厚0.1 μ mの塗膜を得た。この塗膜の屈折率を、分光エリプソメーター (UVISEL；ジョバンイーボン社製) を用い、ヘリウムイオンレーザー光の波長633nmで測定した。

【0244】 (2) 反射率

反射防止フィルムB4-3a及びB4-3bの反射率を、分光光度計 (島津製作所 (株) 製) で測定した。

【0245】 (3) ヘイズ

反射防止フィルムB4-3a及びB4-3bのヘイズを、濁度計 (NDH2000；日本電色工業 (株) 製) で測定した。

【0246】 (4) 膜硬度

反射防止フィルムB4-3a及びB4-3b、更に反射防止フィルムB5-3a及びB5-3bの表面を、スチールウールの#0000番を用いて50～1kg荷重で20回擦り、ヘイズの変化が5%を超える時の荷重値を検出した。

【0247】

【表3】

第3表

使用組成物	屈折率	反射防止フィルム B4-3a			反射防止フィルム B4-3b		
		反射率	ヘイズ	膜硬度	反射率	ヘイズ	膜硬度
実施例B1	1.43	1.5	1.4	1 kg 30往復	1.2	19.0	1 kg 30往復
実施例B2	1.44	1.6	1.5	1 kg 30往復	1.4	19.5	1 kg 30往復
実施例B3	1.45	1.7	1.6	1.5 kg	1.5	19.0	1 kg 30往復
実施例A2	1.43	1.5	1.4	1 kg 20往復	1.2	19.0	1 kg 20往復
比較例B1	1.42	1.4	1.3	300 g	1.1	19.0	300 g
比較例B2	—	—	—	—	—	—	—

【0248】

【表4】

第4表

使用組成物	反射防止フィルム B5-3a	反射防止フィルム B5-3b
	膜硬度	膜硬度
実施例B1	1 kg 20往復	1 kg 20往復
実施例B2	1 kg 20往復	1 kg 20往復
実施例B3	1 kg 20往復	1 kg 20往復

【0249】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明に係るコーティング組成物は、電離放射線硬化性基及び熱硬化性官能基の少なくとも一方を有するフッ素含有成分(a)を主体とし、全体として電離放射線硬化性基及び熱硬化性極性基の両方を含有するバインダー系が溶解、分散していると共に、サブミクロンオーダーのサイズである無機超微粒子がコロイド状態で分散している塗工液の形態に調製することができる。

【0250】フッ素含有バインダーは屈折率が低い材料なので、屈折率の低い塗膜を形成できる。しかし、フッ素含有バインダーからなる塗膜は、原子間力が小さいフッ素原子を含有しているため硬度及び強度が不足し易い。これに対して、本発明のコーティング組成物を用いて塗膜を形成すると、当該塗膜は電離放射線の照射により硬化させることができることに加えて、硬化したフッ素含有バインダー中にコロイド状態で分散している無機超微粒子の凝集力及び硬さによって塗膜が引き締められるので、屈折率を下げるためにバインダー成分のフッ素含有量を非常に大きくした場合でも当該塗膜の硬度及び強度の著しい低下を避けることができる。

【0251】また、本発明のコーティング組成物中にコロイド状態で分散し得る無機超微粒子は、フッ素含有成分の屈折率低下作用及び成膜性に全く又は僅かしか影響しない少量で、塗膜を引き締める効果が十分に得られ、屈折率を上げたり膜を脆くするような量を配合する必要はない。無機超微粒子は、サブミクロンオーダーのサイズなので、透明性にも優れている。

【0252】さらに、本発明のコーティング組成物のバインダー系は熱硬化性極性基を含有しているので、該コ

ーティング組成物を用いて形成した塗膜は、熱硬化性極性基の極性基としての作用によって被塗布面に対する密着性に優れている。また、この塗膜を熱硬化させた場合には、電離放射線硬化と熱硬化の2つの硬化反応によって、架橋密度を高めることができ、さらに塗膜の硬度及び強度を向上させることができる。

【0253】従って、本発明に係るコーティング組成物を用いることによって、フッ素含有率が大きくて屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性にも優れた塗膜が得られる。

【0254】また、本発明によれば、上記コーティング組成物を用いる塗布法によって上記の塗膜を作成できるので、塗膜の量産性に優れている。

【0255】本発明に係る塗膜は、上記本発明に係るコーティング組成物を用いて作成されるものであり、電離放射線で硬化させたフッ素含有バインダー中に無機超微粒子がコロイド状態で分散した構造を有している。この塗膜は、上述したところから明らかなように、屈折率が非常に低く、実用に耐え得る硬度及び強度を有し、密着性及び透明性に優れ、量産性にも優れている。この塗膜は、低い屈折率が求められる光学薄膜、なかでも特に反射防止膜の低屈折率層として好適に用いられる。

【0256】そして、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止膜は、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

【図2】本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜を

設けた配向板の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

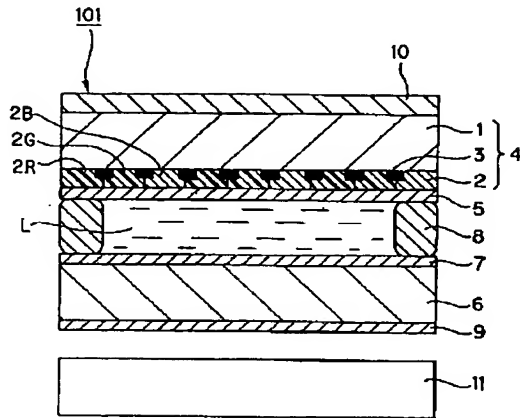
【図3】本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例であり、その断面を模式的に示した図である。

【符号の説明】

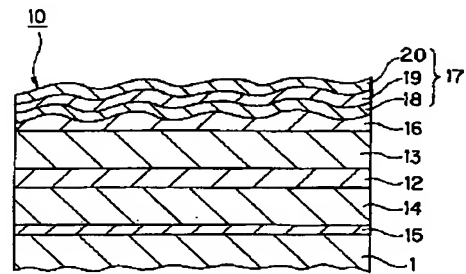
101…液晶表示装置
102…反射防止フィルム
1…表示面側のガラス基板
2…画素部
3…ブラックマトリクス層
4…カラーフィルター
5、7…透明電極層
6…背面側のガラス基板
8…シール材

9…配向膜
10…偏光フィルム
11…バックライトユニット
12…偏光素子
13、14…保護フィルム
15…接着剤層
16…ハードコート層
17…多層型反射防止膜
18…中屈折率層
19…高屈折率層
20…低屈折率層
21…基材フィルム
22…高屈折率層
23…低屈折率層

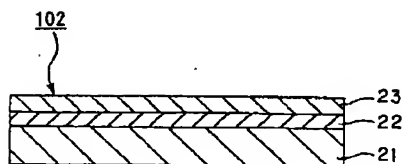
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 09 D 201/08

G 02 B 1/11

G 02 F 1/1335

// H 01 J 29/88

識別記号

F I

C 09 D 201/08

G 02 F 1/1335

H 01 J 29/88

G 02 B 1/10

テマード（参考）

A

F ターム(参考) 2H091 FA37 FB02 FB13 FC12 FC23
LA12 LA16
2K009 AA04 AA06 AA15 BB02 BB24
BB25 BB28 CC03 CC09 CC23
CC24 CC26 CC38 CC42 DD02
DD03 DD05 DD06
4F100 AA00A AA00H AA20A AA20H
AK01B AK17A ATOOB BA02
BA03 BA10A BA10B BA10C
BA26 CC00C DE01A DE01H
GB41 JB12A JB14A JK06
JK12C JK13 JM01A JN01A
JN06 JN18
4J038 CD091 CD101 CD111 CD121
FA091 FA112 FA152 FA171
FA231 FA261 FA271 GA03
GA06 GA07 GA09 GA12 GA14
HA106 HA216 HA446 KA03
KA06 KA08 KA15 MA14 NA19
PA17 PA19 PB03 PB08 PC03
PC08
5C032 AA02 DD02 DE03 DG01